Die Verwendung benzochinoider Systeme als Oxydationskatalysatoren

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Johannes Haschke
aus Schweidnitz

Berichterstatter: **Prof. Dr. W. Hückel**
Mitberichterstatter: **Doz. Dr. O. Neunhöffer**
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 1939

Breslau 1939

Dissertationsdruckerei R. Nischkowsky (v. Heydebrand)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	5—12
I. Die Oxydationsgeschwindigkeiten einiger Benzohydrochinone, die Synthesen von 1,2,3-Triäthoxybenzol, 2,6-Diäthoxy-1,4-benzochinon, 2,6-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon und die Verbesserung der Darstellung von 1,2,3-Trimethoxybenzol	13—26
II. Katalytische Oxydationen mit 2,5-Dioxy-1,4-benzochinon als Katalysator:	
1. Die Oxydation von Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid	27—29
2. Die Oxydation von Trinitrotoluol	29—30
3. Die Oxydation von α-Nitroso-β-naphthol	30—33
4. Die Oxydation von Oxythionaphten	33—34
5. Die Oxydation von Furfurol	34—36
6. Die Oxydation von Anthron	36—40
7. Weitere katalytische Versuche	40—41
III. Präparativer Teil:	
1. Darstellung von 1,4-Benzochinon	41
2. Darstellung von 2,5-Dimethoxy-1,4-chinon	41
3. Darstellung von 2,5-Dimethoxy-1,4-hydrochinon	41
4. Darstellung von 2,5-Diäthoxy-1,4-chinon	42
5. Darstellung von 2,5-Diäthoxy-1,4-hydrochion	42
6. Darstellung von 2,5-Dioxy-1,4-chinon	42
7. Darstellung von 2,5-Dioxy-1,4-hydrochinon	42—43
8. Darstellung von 1,2,3-Trimethoxybenzol	43
9. Darstellung von 2,6-Dimethoxy-1,4-chinon	43
10. Darstellung von 2,6-Dimethoxy-1,4-hydrochinon	43
11. Darstellung von 1,2,3-Triäthoxybenzol	43—44
12. Darstellung von 4-Nitro-1,2,6-triäthoxybenzol	44
13. Darstellung von 4-Amino-1,2,6-triäthoxybenzol	44
14. Darstellung von 4-Oxy-1,2,6-triäthoxybenzol	44—45
15. Darstellung von 2,6-Diäthoxy-1,4-chinon	45
16. Darstellung von 2,6-Diäthoxy-1,4-hydrochinon	45
17. Darstellung des O-Diacetylderivates des 2,6-Diäthoxy-1,4-hydrochinons	45—46
18. Darstellung von p,p'-Dioxy-2,5-diphenyl-1,4-chinon	46
19. Darstellung von p,p'-Dioxy-2,5-Diphenyl-1,4-hydrochinon	46—47
20. Titration von Kaliumferricyanid neben Kaliumferrocyanid	47—48
21. Darstellung von α-Nitroso-β-naphthol	48—49
22. Aufarbeitung des Oxydationsproduktes von α-Nitroso-β-naphthol	49
23. Darstellung der o-Rhodanbenzoesäure	49—50

* 46879

Seite

24. Darstellung der Thiosalicylsäure 50
25. Darstellung der Phenylthioglycol-o-karbonsäure . . 50
26. Darstellung von Oxythionaphten 50
27. Isolierung des Thioindigos 50
28. Isolierung der Furankarbonsäure 51
29. Darstellung von Anthron 51
30. Isolierung des Anthrachinons 51
31. Darstellung des Dihydrokollidindikarbonsäureesters . . 51—52
32. Darstellung der △ 1,4-Dihydroterephthalsäure . . . 52
33. Darstellung von Thiobenzaldehyd 52
34. Darstellung von Thiobenzanilid 52
35. Darstellung von Leukomalachitgrün . . . . . 52—53

Zusammenfassung . . . . . 53—54

Literaturverzeichnis . . . . . 55—57

Einleitung.

Organische Katalysatoren sollen definiert werden als organisch-chemische Verbindungen von bekannter Konstitution, die eine katalytische Wirksamkeit aufweisen. Da von ihnen also die chemische Konsitution verlangt wird, so müssen die in der Natur vorkommenden Fermente, die eigentlich auch Katalysatoren sind, wegen ihrer vorläufig noch unbekannten Konstitution ausgeschlossen werden.

Die organische Katalyse ist ein noch recht junges Gebiet innerhalb der organischen Chemie. Es ist erst in den letzten zwei Jahrzehnten in größerem Maßstabe darauf gearbeitet worden. Trotzdem existiert eine ganz beträchtliche Anzahl von Arbeiten, die sich damit beschäftigen und in der Art und Weise, wie die Probleme angefaßt werden, recht verschieden sind. In dieses Gebiet einigermaßen Ordnung hineingebracht zu haben, ist das Verdienst Langenbecks, der die meisten bisherigen Ergebnisse der organischen Katalyse in seinem Buch „Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten", Berlin 1935, unter möglichst einheitlichen Gesichtspunkten zusammengefaßt hat.

Zweck und Ziel dieser Arbeit ist es, nachzuweisen, ob gewisse Benzochinone sich als Oxydationskatalysatoren zur Übertragung von molekularem Sauerstoff eignen. Bekannt ist, daß Chinone sich zu Hydrochinonen reduzieren lassen und als Wasserstoffacceptoren und Dehydrierungsmittel [1]) eignen, und diese Hydrochinone sich leicht durch Oxydationsmittel, manche sogar mit molekularem Sauerstoff [2]), wieder zu Chinonen dehydrieren lassen.

Die einzelnen Chinon-Hydrochinonsysteme stellen reversible Systeme mit ganz bestimmten Oxydations-Reduktionspotentialen dar, wodurch die theoretischen Grundlagen für die Möglichkeit einer Oxydationskatalyse gegeben sind.

Man muß sich diese Katalyse so vorstellen, daß das Chinon ein Substrat oxydiert, dabei zum Hydrochinon reduziert wird und dieses wieder durch molekularen Sauerstoff zum Chinon oxydiert wird.

Von organischen Katalysatoren, die molekularen Sauerstoff auf irgend eine Art und Weise übertragen, sind eine Anzahl von Beispielen in der Literatur bekannt. Zuerst sind zu nennen die sogenannten Schwermetallkatalysatoren, d. h. Eisen- und Kupferionen, die bei Gegenwart organischer Verbindungen mit diesen Komplexe bilden und so imstande sind, Sauerstoff auf andere Verbindungen zu übertragen. Auf die Theorien, wie die einzelnen Phasen der Katalyse verlaufen könnten, soll hier nicht näher eingegangen werden, da eine eindeutige Entscheidung vorläufig noch nicht vorliegt. Es sei nur darauf hingewiesen, daß drei wichtige Theorien bestehen [3]):

1. Theorie von W. Manchot [4]): Zweiwertiges Eisen bildet Moloxyde oder Anlagerungsprodukte von Eisen (II) und Wasserstoffsuperoxyd. Diese Zwischenprodukte oxydieren entweder das Substrat und bilden darauf mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd unwirksames Eisen (III), oder das Moloxyd bildet mit weiterem Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff und wird zu Eisen (II) reduziert.
2. Theorie von H. Wieland [5]): Eisen (II) bildet mit dem Substrat oder zugesetzten Stoffen Komplexe, wodurch der Wasserstoff des Substrates aktiviert wird und vom Oxydationsmittel angegriffen werden kann. Durch die Komplexbildung ist Eisen (II) eine Zeit lang gegen den Übergang in Eisen (III) geschützt, so daß eine größere Zahl von Substratmolekeln oxydiert werden kann.
3. Kettentheorie von F. Haber [6]): Diese Theorie wird am besten an der Sulfitautoxydation bei Gegenwart von Cupriionen erläutert. Dabei tritt das Radikal HSO_3, die Monothionsäure, auf, die sich aber wegen ihrer Unbeständigkeit zur Dithionsäure polymerisiert. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$Cu^{\cdot\cdot} + SO_3 = Cu^{\cdot} + SO_3' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

$$HSO_3 + O_2 + H_2O + SO_3'' = 2SO_4'' + OH + 2H \quad \ldots\ldots\ldots 2$$

$$OH + SO_3'' + H^{\cdot} = HSO_3 + OH' \text{ usw.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 3$$

Es wird immer abwechselnd das Radikal HSO_3 und OH gebildet. Auch Eisen (II) löst ähnliche Reaktionen aus, während Eisen (III) das nicht tut.

Die Reaktion kommt nach allen drei Theorien zum Stillstand, sobald Eisen (III) gebildet ist. Die Katalyse würde also

nur dann weiterlaufen, wenn das Substrat Eisen (III) zu Eisen (II) reduzieren könnte.

Eine andere, einfachere Theorie, die aber mit den Ergebnissen der drei eben genannten nicht in Einklang zu bringen ist, ist folgende: Das dreiwertige Eisen wird durch das Substrat zu Eisen (II) reduziert, ein Oxydationsmittel muß nun wieder Eisen (II) zu Eisen (III) oxydieren, damit die Katalyse weitergeht.

Diese Theorien beziehen sich jedoch nicht nur auf eine Oxydation mit molekularem Sauerstoff (Oxydasewirkung), sondern auch noch auf zwei andere Katalysen mit organischen Schwermetallkatalysatoren, nämlich die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und anderen Peroxyden (Peroxydasewirkung) und die Wasserstoffsuperoxydzersetzung (Katalasewirkung). Da jedoch in dieser Arbeit die Katalysen mit molekularem Sauerstoff durchgeführt werden sollen, so interessieren die beiden letzten Fälle nicht.

Ein wichtiges Beispiel für die Oxydasewirkung ist die Autoxydation der Weinsäure mit Ferrosalzen [7]). Weinsäure nimmt in Gegenwart von Ferroionen Sauerstoff auf, dagegen nicht mit Ferriionen. Ist alles Eisen (II) in Eisen (III) umgewandelt, so hört die Sauerstoffabsorption auf. Je saurer nun die Lösung gemacht wird, desto mehr Sauerstoff wird aufgenommen. Die in der Zeiteinheit absorbierte Sauerstoffmenge nimmt sogar während des Versuchs erheblich zu. Man fand, daß sich Dioxymaleinsäure gebildet hatte, die diese Autokatalyse bewirkt hatte. Wenn man von vornherein Dioxymaleinsäure zusetzt oder noch besser Dioxyweinsäure, so wird die Autoxydation momentan beschleunigt. Der eigentliche Katalysator ist wohl die Dioxyweinsäure, die aus der Dioxymaleinsäure entstanden ist und den Eisen(II)komplex gebildet hat. Einen Nachteil hat diese Katalyse, daß Dioxymaleinsäure und Dioxyweinsäure schon ohne Ferrosalze durch Sauerstoff oxydiert werden.

Während bei der Autoxydation der Weinsäure der beschleunigende Komplexbildner während des Prozesses auftritt, gibt es auch Reaktionen, bei denen ein solcher zugesetzt werden kann, z. B. bei der Autoxydation der unterphosphorigen Säure mit Ferrosalzen durch Zusatz von etwas Dioxymaleinsäure [8]) oder einer optimalen Menge Acetondikarbonsäure [9]). Auch bei der Autoxydation der Weinsäure, Milchsäure und Ameisensäure läßt sich die Oxydationsgeschwindigkeit durch Zusatz von β-Ketosäuren oder Thioglykolsäure beschleunigen [10]).

Die Autoxydation von Linolen und Lecithin kann durch Beimischung von Thioglykolsäure beschleunigt werden. Diese Reaktion ist mit der Bildung von Dithioglykolsäure zu Ende; setzt

man dagegen noch etwas Kupfer(II)ionen hinzu, so wird die Reaktion noch mehr beschleunigt und läuft länger als ohne Kupferionen [11]).

Mangansalze können gleichfalls in Gegenwart von organischen Verbindungen (Komplexbildung) als Katalysatoren dienen; z. B. fanden H. v. Euler und I. Bolin [12]), daß Mangansalze in Gegenwart von aliphatischen Oxysäuren mit molekularem Sauerstoff Hydrochinon zu Chinon in neutraler und schwach saurer Lösung oxydieren.

Es gibt noch eine ganze Reihe von solchen katalytischen Oxydationen, bei denen organische Metallkomplexe die Rolle von Katalysatoren spielen. Sie alle hier aufzuzählen, wäre zwecklos, da sie sich im wesentlichen von den oben genannten nicht unterscheiden.

Eine andere Gruppe von Schwermetallkatalysatoren, die sich für Oxydationsprozesse eignen, sind die Eisenporphyrinkomplexe und Eisenphthallocyaninkomplexe. Auch hier unterscheidet man die Oxydase-, Peroxydase- und Katalasewirkung. Es sollen einige Beispiele für die Oxydasewirkung angeführt werden:

Aus Arbeiten von M. E. Robinson [13]) geht hervor, daß sich die Autoxydation des Leinöls durch Hämoglobin, Methämoglobin und Hämin katalytisch beeinflussen läßt. Später haben Kuhn und Meyer [14]) noch andere ungesättigte aliphatische Karbonsäuren mit Hämin katalytisch oxydieren können: Sorbinsäure, Oelsäure, Olivenöl u. a. Dabei fand man auch, daß nicht alle Säuren, z. B. Crotonsäure, Dezensäure, Stearolsäure oxydabel waren.

Ferner wird absolut reiner Benzaldehyd, der gegen Luftsauerstoff beständig ist, durch Zusatz von Hämin katalytisch oxydiert [15]). Die Katalyse geht aber nur in Gegenwart von Pyridin.

Andere Aldehyde, wie Methylglyoxal, Dioxyaceton und Glycerinaldehyd lassen sich mit Hämin schlechter oxydieren [16]), andere überhaupt nicht, wie Furfurol und Acrolein [17]).

Sogar Aminosäuren, wie N-Dimethylleucin oder N-Diäthylalanin [18]) nehmen in einer Lösung von sekundärem Natriumphosphat in Gegenwart von Hämin Sauerstoff auf und zerfallen dabei in Aldehyd, Kohlendioxyd und sekundäres Amin, während primäre Aminosäuren gar nicht reagieren [19]).

Eisenphtallocyanine eignen sich gleichfalls als Oxydationsbeschleuniger. Man kann damit z. B. Pinen zu Verbenon, Diphenylmethan zu Benzophenon, Tetralin zu α-Tetralon oxydieren [20]).

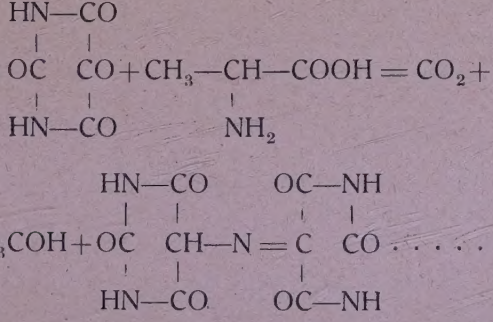
Die Addition von Sauerstoff an ungesättigte Verbindungen kann auf eine recht eigenartige Weise beschleunigt werden: Durch die Arbeiten von Ziegler [21]) wird gezeigt, daß beim Hexaphenyläthan die Autoxydationsgeschwindigkeit größer ist als die Dissoziationsgeschwindigkeit. Es werden folglich nicht nur die freien Radikale, sondern auch die undissoziierten Moleküle autoxydiert. Weiter findet man, daß wahrscheinlich nicht das Aethan, sondern die Radikale vom Sauerstoff zuerst angegriffen werden unter Bildung sehr reaktionsfähiger Produkte, die dann weiter das Aethan oxydieren. Man kann diese Reaktion folgendermaßen formulieren:

$$R—+O_2 = R—O—O— \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 4$$

$$R—O—O—+R—R = R—O—O—R+R \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 5$$

Wenn man nun dieser Reaktion oxydierbare Stoffe, wie z. B. Crotonaldehyd, Anisaldehyd, 1,2-Dihydronaphthalin, Styrol, Inden, Diphenylfulven, Dimethylfulven zusetzt, so wird der Sauerstoff von dem reaktionsfähigen Zwischenprodukt nicht auf das Aethan, sondern auf die betreffende ungesättigte Verbindung übertragen.

Eine andere Art, wie man molekularen Sauerstoff mit Hilfe von organischen Katalysatoren übertragen kann, besteht in der Dehydrierung der Aminosären mit Isatin. Der Abbau der α-Aminosäuren durch Alloxan verläuft nach Strecker [22]) folgendermaßen:



Dabei bildet sich also aus 2 Molen Alloxan und 1 Mol α-Aminosäure 1 Mol Kohlendioxyd 1 Mol Aldehyd und 1 Mol Muroxid.

Schon Traube [23]) wies darauf hin, daß der Abbau der α-Aminosäuren auch durch Isatin möglich ist, wobei sich Ammoniak, Kohlendioxyd, Aldehyd und ein unbekannter, roter, harziger Niederschlag bilden. Später gelang es Langenbeck [24]) bei

der gleichen Reaktion Isatyd als Reduktionsprodukt nachzuweisen. Dieses kann nun durch Luftsauerstoff wieder zu Isatin oxydiert werden, und man hätte es mit einer echten Katalyse zu tun.

Dieselbe Reaktion kann vorgenommen werden, wenn bei Luftabschluß Methylenblau als Wasserstoffacceptor benutzt wird. Dieses nimmt 2 Atome Wasserstoff auf und bildet Leukomethylenblau.

Das während der Reaktion gebildete Isatyd ist aus Isatin durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome der Aminosäure entstanden. Der im Isatyd gefundene Wasserstoff ist nun reaktionsfähiger geworden, als in der Aminosäure und reagiert ohne weiteres mit Sauerstoff und Methylenblau. Durch diese Tatsachen ist bewiesen, daß Isatin das erste Beispiel eines organischen Katalysators mit Dehydrasenwirkung ist.

Der Mechanismus dieser Katalyse ist von H. Wieland und F. Bergel [25]) und auf andere Weise von W. Franke [26]) formuliert worden. Es soll aber darauf nicht näher eingegangen werden.

Im Zusammenhange mit der Verwendung von Isatin als Oxydationskatalysator soll auf das D.R.P. 494 443, „Die Darstellung aromatischer Oxyaldehyde", hingewiesen werden. Nach diesem Patent können aromatische Oxyaralylamine in wässrig-alkoholischer Lösung mit Isatin oder seinen Derivaten bei Anwesenheit oder Abwesenheit oxydierend wirkender Gase, also Luft oder Sauerstoff, zu aromatischen Oxyaldehyden oxydiert werden. Katalysator wäre in diesem Falle das Isatin, welches im Laufe des Prozesses zu Isatyd reduziert wird und durch die oxydierend wirkenden Gase wieder zu Isatin oxydiert wird. Beispiele: 2-Oxy-Benzylamin wird mit 60%iger Ausbeute zu 2-Oxybenzaldehyd oxydiert, Vanillylamin mit 42%iger Ausbeute zu Vanillin, 5(ω-Amino-methyl-)-1-methyl-2-oxybenzol-3-carbonsäure zu 1-Methyl-2-oxy-5-aldehydo-3-carbonsäure mit 77 % Ausbeute. Das Patent wurde am 6. März 1930 erteilt und erlosch im Februar 1931.

Ein analoger Fall, wie die Dehydrierung der Aminosäuren durch Isatin, ist eine Methode, die Verküpung von indigoiden Farbstoffen zu erleichtern[27]). Dabei werden Chinone des Benzols, Naphthalins und des Antrachinons als Katalysatoren angewandt, wobei der Katalysator, z. B. Antrachinon, leicht reduziert wird und den Wasserstoff auf die indigoiden Farbstoffe überträgt. Es handelt sich hier um eine Hydrierungskatalyse, die nur wegen der Anwendung von Chinonen erwähnt wird und welche wahrscheinlich die älteste technisch angewandte organische Katalyse darstellt.

Nicht nur Schwermetallkatalysatoren können die Autoxydationsgeschwindigkeit von Leinölsäure bzw. ihrer Ester beschleunigen, sondern schon allein durch organische Basen [27a]) werden $\alpha\alpha'$-Dipyridyl und Prolin oxydiert. H. Langecker [28]) fand, daß auch o- und p-Dioxybenzole der Oxydation durch organische Basen zugänglich sind.

Zum Schluß sei noch auf eine Reihe von „Autoxydationen usw., bei Gegenwart autoxydabler Stoffe" hingewiesen, die Langenbeck auf Seite 99 und 100 seines Buches über organische Katalysatoren unter derselben Überschrift erwähnt, die aber im Einzelnen nicht aufgezählt werden sollen, da man nicht in allen Fällen sicher ist, ob es sich um echte Katalysen handelt.

Überblickt man diese Fülle von Beispielen, so fällt auf, daß es relativ wenige gibt, bei denen rein organische Verbindungen als Katalysatoren auftreten. Meistens sind es Metallionen + Komplexbildner oder schon vorhandene Metallkomplexe. Nur in wenigen Fällen haben wir „reinorganische" Katalysatoren vor uns:

1. Reaktionsfähige Peroxyde des Triphenylmethyls bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen.
2. Isatin für die Dehydrierung von Aminosäuren und Oxyaralaminen.
3. Organische Basen für die Oxydation ungesättigter Verbindungen und Dioxybenzolen.

Wie schon am Anfang der Einleitung gesagt wurde, sollen Benzochinone auf ihre Eignung als organische Oxydationskatalysatoren geprüft werden. Auf Seite 1 ist dargelegt worden, daß Chinone sich zu Hydrochinonen reduzieren lassen bzw. sich als Dehydrierungsmittel und Wasserstoffacceptoren eignen, die Hydrochinone sich wieder leicht zu Chinonen dehydrieren lassen, also ihren Wasserstoff abgeben, und daß Chinon-Hydrochinonsysteme als reversible Oxydations-Reduktionssysteme bestimmte Oxydations-Reduktionspotentiale haben. Damit ist aber noch lange nicht gesagt, daß sie sich dadurch schon als Katalysatoren eignen.

Für die Eignung als Katalysator ist außer einer günstigen Lage des Potentials notwendig, daß

1. das Chinon als reversibles Redoxsystem spontan oxydiert wird. Man muß also die Oxydationsgeschwindigkeit seines Hydrochinons bestimmen,
2. es von Reduktionsmitteln spontan reduziert wird. Es müssen daher irgendwelche oxydierbaren Substrate von dem betreffenden Chinon oxydiert werden. Erst dann können genauere Aussagen über seine Eignung oder Nichteignung als

Katalysator gemacht werden. Außerdem spielen noch Löslichkeiten, Beständigkeit bei verschiedener Temperatur und verschiedener Wasserstoffionenkonzentration und oxydativer Angriff eine Rolle.

Der Hauptteil der Arbeit zerfällt in Teil I, in welchem die Oxydationsgeschwindigkeiten einiger Hydrochinone gemessen werden und Teil II, in dem die Reduktionsgeschwindigkeiten der Chinone, d. h. die Fähigkeit, andere Stoffe zu oxydieren, festgestellt werden.

I. Die Oxydationsgeschwindigkeiten einiger Hydrochinone.

Die Messung der Oxydationsgeschwindigkeit der Hydrochinone wurde so durchgeführt, daß die einzelnen Hydrochinone in wässriger Lösung oder Suspension bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration in einer „Hydrierente" mit Sauerstoff geschüttelt wurden. Die Apparatur war die gleiche wie bei allen Hydrierungen mit den bekannten „Enten", nur daß anstelle von Wasserstoff Sauerstoff verwendet wurde. Sie war durch Stellung des Niveaugefäßes so eingerichtet, daß gleich die auf ungefähr 0° und 760 mm berechnete Sauerstoffmenge an einem kalibrierten Gefäß abgelesen werden konnte. Die verbrauchte Sauerstoffmenge wurde als Funktion der Zeit graphisch aufgetragen, und die Steigung der Kurve gab jeweils die Oxydationsgeschwindigkeit an.

Um bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration zu arbeiten, die während der Oxydation einigermaßen konstant bleibt, waren Puffer notwendig; denn im Laufe der Reaktion verschiebt sich die Wasserstoffionenkonzentration für ein gewöhnliches Hydrochinon gemäß der Gleichung

$$C_6H_6O_2 + O_2 = C_6H_4O_2 + H_2O_2 \quad \ldots\ldots\ldots\

Mol Hydrochinon ($p_H = 10{,}6$). Von diesen Puffern wurde je eine 4%ige Lösung (berechnet auf Natriumphosphat oder Natriumacetat) hergestellt, in welcher das Hydrochinon gelöst bzw. suspendiert wurde.

Die Oxydationen wurden mit folgenden Benzohydrochinonen ausgeführt:

2,5-Dimethoxy-1,4-benzohydrochinon,
2,5-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon,
1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzol,
2,6-Dimethoxy-1,4-benzohydrochinon,
2,6-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon,
2,5-p,p′-Dioxydiphenyl-1,4-benzohydrochinon.

Die Gründe, weshalb diese Hydrochinone bzw. Chinone (außer p,p′-Dioxydiphenylhydrochinon) für die katalytischen Versuche ausgewählt wurden, sind folgende:

1. Die oben angeführten Hydrochinone stellen eine zusammenhängende Gruppe dar.
2. Sie lassen sich alle durch molekularen Sauerstoff besonders leicht zu den entsprechenden Chinonen oxydieren (Ergebnis von Vorversuchen).
3. Die Oxydations-Reduktionspotentiale liegen verhältnismäßig günstig.

J. B. Conant und Louis F. Fieser [31]) haben von einer Reihe von Chinonen die Oxydations-Reduktionspotentiale gemessen. Die Werte für einige Benzochinone bei $t = 25^0$ werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1.

	wäßrig. Lösg.		50%ige alkoh. Lösg		95%ige alkoh. Lösg.	
	0,1 nHCl	1 nHCl	0,5 nHCl	1 nHCl	0,5 nHCl	1 nHCl
2,5-Dioxy-1,4-chinon	0,442	0,441	0,433	0,435		
2,5-Dimethoxy-1,4-chinon					0,477	0,460
					0,475	0,458
2,5-Diäthoxy-1,4-chinon	0,465	0,460	0,474		0,480	0,475
	0,464	0,458	0,474		0,477	0,482
2.6-Dimethoxy-1,4-chinon			0,527		0,530	0,529
			0,528		0,528	0,532
1,4-Chinon	0,698		0,712		0,709	

Man sieht aus den angegebenen Zahlen, daß die Potentiale alle im Durchschnitt bei ungefähr 0,45—0,5 Volt liegen, also recht günstig sind; denn die Chinone stellen ziemlich starke Oxydationsgruppen dar. Die Potentiale für andere Chinone liegen meistens alle niedriger; die Oxy-Naphthochinone bei ungefähr 0,35 Volt und die Oxy-Antrachinone bei 0,13—0,14 Volt.

1,4-Benzochinon mußte trotz seines hohen Potentials (0,7 Volt) weggelassen werden, da Vorversuche ergaben, daß die Oxydation seines Hydrochinons mit Sauerstoff in saurer Lösung gar nicht ging, in alkalischer Nebenreaktion zeigte.

Die Werte für 2,6-Diäthoxy-1,4-chinon und 2,5-p,p'-Dioxydipheyl-1,4-chinon sind nicht angegeben. Für das erstere könnte man ungefähr 0,53 Volt schätzen, für das andere allerdings ist nichts bekannt. Dadurch, daß auch ein phenyliertes Benzohydrochinon bei den Oxydationen verwandt wurde, sollte versucht werden, der Oxydationsgeschwindigkeit der reduzierten Pilzfarbstoffe, dem Hydrochinon von Atromentin [32]), der Polyporsäure [33]) und des Muscaruffins [34]) näher zu kommen. Wenn einmal diese drei Pilzfarbstoffe auf bequeme Weise in größeren Mengen dargestellt werden können, sollen auch sie auf ihre Eignung als Oxydationskatalysatoren geprüft werden.

Es waren bisher in der Literatur alle auf Seite 14 aufgezählten Hydrochinone, mit Ausnahme des 2,6-Diäthoxy-1,4-hydrochinons bekannt. Von diesem existierte wohl das Chinon, doch ist seltsamerweise nicht das zugehörige Hydrochinon dargestellt worden.

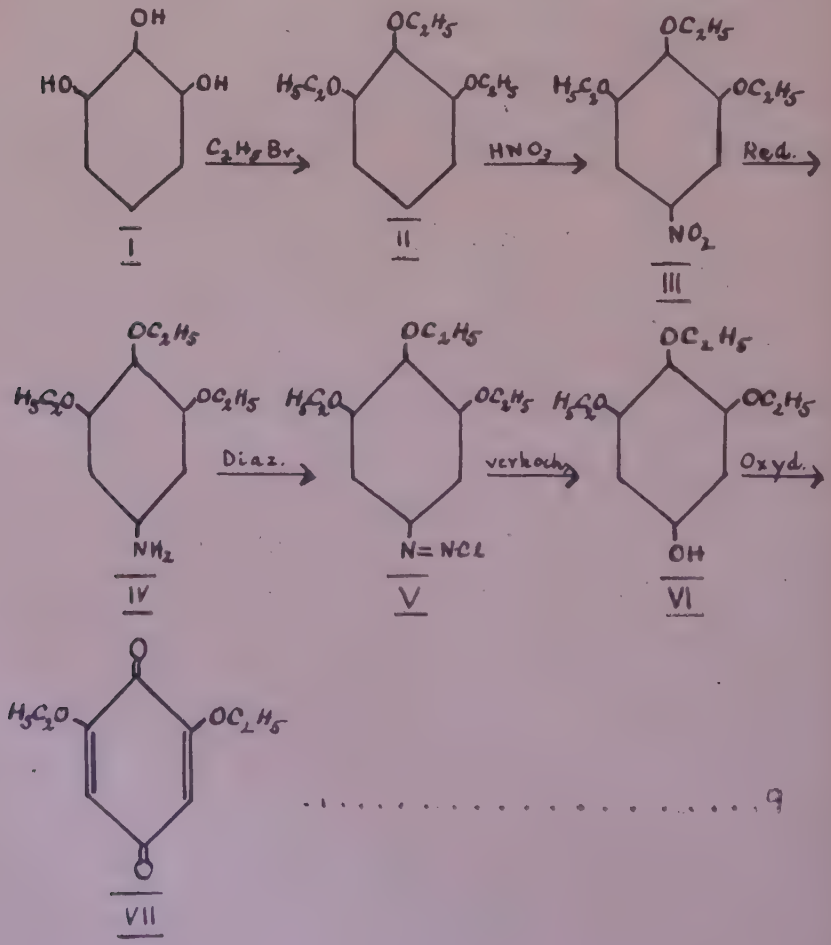
Da die Darstellung des 2,6-Diäthoxy-1,4-benzochinons aus 1,2,6-Triäthoxybenzol mit Salpetersäure nach den Angaben von Pollack und Goldstein [35]) mit äußerst geringer Ausbeute verläuft (im wesentlichen entsteht die Nitroverbindung des 1,2,6-Triäthoxybenzol), die Oxydationsversuche jedoch größere Substanzmengen benötigten, so wurde eine neue Synthese des 2,6-Diäthoxy-1,4-chinons ausgearbeitet.

Die Versuche von Pollack und Goldstein zur Darstellung dieses Chinons wurden wiederholt, jedoch trotz verschiedenartigster Variationen der Versuchsbedingungen kein Chinon nachgewiesen. Sicherlich liegt das daran, daß die Menge des sich evtl. bildenden Chinons zu gering war, als daß es sich von dem in Hauptsache entstehenden 4-Nitro-1,2,6-triäthoxybenzols trennen ließe.

Da bei den Versuchen von Pollack und Goldstein die Umwandlung des benzoiden Kerns in den chinoiden durch Oxydation mit Salpetersäure nicht, oder nur in ganz geringme Maße gelingt — im Gegensatz zum 1,2,6-Trimethoxybenzol [36]) — muß

die neue Synthese so geleitet werden, daß der Sauerstoff in der p-Stellung schon vor der Oxydation der mittelständigen Aethoxygruppe eingeführt ist. Die Synthese sollte daher folgenden Verlauf nehmen: Ausgangsprodukt war Pyrogallol (I), dieses wurde zum 1,2,6-Triäthoxybenzol (II) äthyliert. Der Äther wurde nitriert, das 4-Nitro-1,2,6-triäthoxybenzol (III) zum Amin (IV) reduziert, dieses diazotiert (V) und verkocht und das 4-Oxy-1,2,6-triäthoxybenzol (VI) zum 2,6-Diäthoxy-1,4-benzochinon (VII) oxydiert.

Formelmäßig sieht die Synthese folgendermaßen aus:



. 9

Für die Darstellung von 1,2,6-Triäthoxybenzol gibt es hauptsächlich folgende Verfahren:

1. Nach dem D.R.P. 183 843, Baeyer & Co. [37]), aus Pyrogallol und Nitrosodiäthylharnstoff in methylalkoholischer Natronlauge,
2. beim Erhitzen von 1 Mol Pyrogallol mit 3 Mol Ätzkali und 3 Mol äthylschwefelsaurem Kalium und absolutem Alkohol auf 100° erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Triäthoxybenzol, wobei die Bildung des Mono- und Diäthers vorherrschend ist.

Beide Verfahren sind aber für die Darstellung größerer Mengen Triäthoxybenzols im Laboratorium ungeeignet.

Eigene Versuche, Pyrogallol mit metallischem Natrium in siedendem Toluol umzusetzen und die erhaltene Natriumverbindung mit Aethylbromid zu behandeln, schlugen fehl.

Es gelang schließlich durch Abwandlung einer Vorschrift von Claisen [38]), der diese als allgemeine Darstellungsweise von alkylierten Phenolen vorschreibt, zum Ziel zu kommen.

Claisen erhitzt auf dem Wasserbade das betreffende Phenol, gelöst in Aceton mit feingepulvertem Kaliumkarbonat und einem Halogenalkyl. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung

$$ROH + R'Hlg + K_2CO_3 = ROR' + KHlg + KHCO_3 \quad \ldots\ldots\ldots 10$$

R = aromatischer Kern, R′ = Alkylrest, Hlg = Halogen. Am besten nimmt man ein Gemisch von 1 Mol Pyrogallol, gelöst in Aceton, 3 Molen Pottasche und etwas mehr als 3 Molen Aethylbromid und erhitzt es im Autoklaven 24 Stunden lang auf 110°. Es bildet sich dabei in guter Ausbeute Triäthoxybenzol.

Nach Pollack und Goldstein [39]) wird der Triäthyläther des Pyrogallols (II) in Eisessiglösung mit konz. Salpetersäure zum 4-Nitro-1,2,6-triäthoxybenzol (III) nitriert. Die Reduktion zum 4-Amino-1,2,6-triäthoxybenzol erfolgte katalytisch mit Pd-Tierkohle als Katalysator. Das Hydrochlorid des Amins wird nach Schiffer [40]) diazotiert und die Diazoniumsalzlösung verkocht, wobei sich das 4-Oxy-1,2,6-triäthoxybenzol (V) bildete. Die Ausbeute ist dabei sehr mäßig.

Es handelt sich nun darum, beim 4-Oxy-1,2,6-triäthoxybenzol das Wasserstoffatom der Oxygruppe und gleichzeitig den Aethylrest der 1-ständigen Aethoxygruppe zu oxydieren, wobei die benzoide Struktur des Kerns in die chinoide umgewandelt werden sollte. Die Wahrscheinlichkeit, daß diese Oxydation gelingt, ist in diesem Falle auch größer als wie beim Triäthoxybenzol, wo die chinoide Struktur durch Salpetersäureoxydation entstehen sollte [41]). In unserem Falle ist schon eine Oxygruppe

vorhanden — die beim Triäthoxybenzol fehlte —, deren H-Atom sich sicherlich leichter abspalten läßt, als ein am Kern sitzendes.

Die Oxydation gelang auch durch Einwirkenlassen von Chromsäure auf das in Eisessig gelöste 4-Oxy-1,2,6-triäthoxybenzol:

$C_6H_2(OH)(OC_2H_5)_3 \rightarrow C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$ 11

Das aus Alkohol umkristallisierte Chinon ist in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem von Pollack und Goldstein dargestellten völlig identisch. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure kann es zum schneeweißen 2,6-Diäthoxy-1,4-hydrochinon reduziert werden. Dieses hat ähnliche Eigenschaften wie das 2,6-Dimethoxy-1,4-hydrochinon: Es löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und kann daraus mit Säure wieder ausgefällt werden. Durch Oxydationsmittel (Chromsäure) wird es zum Chinon oxydiert. Smp. 176—177°. Diacetylderivat: Smp. 103°.

Die Methode von Ullmann [42]), den Trimethyläther des Pyrogallols durch Eintropfenlassen von Dimethylsulfat in eine alkalische Pyrogallollösung darzustellen, ist sehr unvollkommen. Schon durch die Einwirkung der Natronlauge auf das Pyrogallol bei Luftzutritt findet eine Oxydation des Pyrogallols statt, so daß die Methylierung nur unvollständig verlaufen kann. Wenn man dagegen das Pyrogallol mit der theoretischen Menge Dimethylsulfat zusammen in Methylalkohol löst und dann langsam und unter Kühlung die Natronlauge zutropfen läßt, wird fast die quantitative Ausbeute an Trimethoxybenzol erreicht.

Im folgenden wird die Oxydation der auf Seite 14 angeführten Hydrochinone angegeben.

1. Oxydation des 2,5-Dimethoxy-1,4-benzohydrochinons.

1. Ansatz: 2 g 2,5-Dimethoxy-1,4-hydrochinon
   7,33 g Natriumacetat
   0,35 g Eisessig
   183 ccm Wasser
2. Ansatz: 2 g 2,5-Dimethoxy-1,4-hydrochinon
   8,37 g Dinatriumphosphat (nach Sörensen)
   167 ccm Wasser
3. Ansatz: 2 g 2,5-Dimethoxy-1,4-hydrochinon
   8,37 g Dinatriumphosphat (nach Sörensen)
   0,47 g Natriumhydroxyd
   167 ccm Wasser

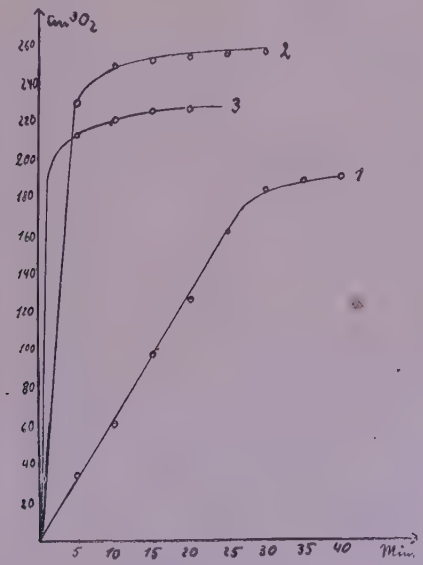
Zur vollständigen Oxydation der 2 g Hydrochinon zu Chinon werden theoretisch 131,8 ccm O_2 gebraucht.

Tatsächlicher Sauerstoffverbrauch:

1. Ansatz: 192 ccm O_2
2. Ansatz: 258 ccm O_2
3. Ansatz: 228 O_2.

Der 1. Ansatz wird immer im schwachsauren ($p_H = 4$), der 2. Ansatz immer im schwach alkalischen ($p_H = 8{,}2$) und der 3. Ansatz immer im stärker alkalischen Medium ($p_H = 10{,}6$) durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 enthalten. Die Nummer der Kurve entspricht immer der Nr. des Ansatzes. Dasselbe gilt auch für alle folgenden Oxydationen.



Figur 1.

2. Oxydation des 2,5-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinons.

1. Ansatz: 2 g 2,5-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon
   6,18 g Natriumacetat
   0,3 g Eisessig
   153 ccm Wasser
2. Ansatz: 2 g 2,5-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon
   7,2 g Dinatriumphosphat
   142 ccm Wasser

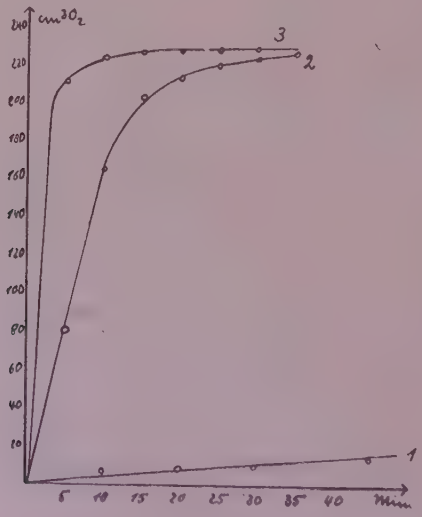
3. Ansatz: 2 g 2,5-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon
7,2 g Dinatriumphosphat
0,4 g Natriumhydroxyd
142 ccm Wasser

Theoretische Wasserstoffmenge: 113,2 ccm

Tatsächlicher Sauerstoffverbrauch:

1. Ansatz: 190 ccm O_2
2. Ansatz: 258 ccm O_2
3. Ansatz: 228 ccm O_2

Ergebnisse in Figur 2.



Figur 2.

3. Oxydation des 1,2,4,5-Tetraoxybenzols.
(2,5-Dioxy-1,4-hydrochinon.)

1. Ansatz: 2 g 1,2,4,5-Tetraoxybenzol
6,1 g Natriumacetat
0,42 g Eisessig
92 ccm Wasser

2. Ansatz: 2 g 1,2,4,5-Tetraoxybenzol
10 g Dinatriumphosphat
200 ccm Wasser

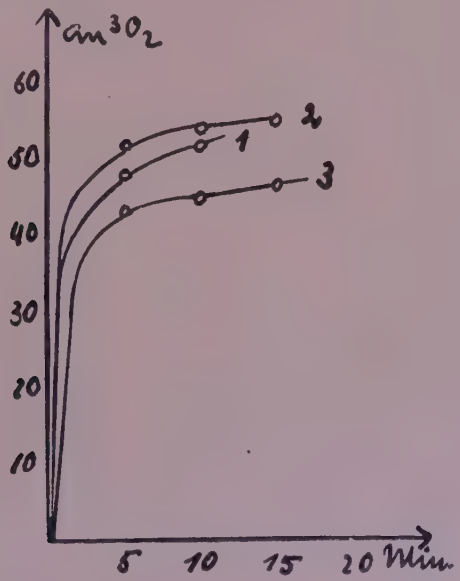
3. Ansatz: 2 g 1,2,4,5-Tetraoxybenzol
10 g Dinatriumphosphat
0,5 g Natriumhydroxyd
200 ccm Wasser

Theoretische Sauerstoffmenge: 158 ccm

Tatsächlicher Sauerstoffverbrauch:

1. Ansatz: 52 ccm O_2
2. Ansatz: 55 ccm O_2
3. Ansatz: 46 ccm O_2

Ergebnisse siehe Figur 3.



Figur 3.

4. Oxydation des 2,6-Dimethoxy-1,4-benzohydrochinons.

1. Ansatz: 2 g 2,6-Dimethoxy-1,4-benzohydrochinon
7,33 g Natriumacetat
0,35 g Eisessig
183 ccm Wasser
2. Ansatz: 2 g 2,6-Dimethoxy-1,4-benzohydrochinon
8,37 g Dinatriumphosphat
167 ccm Wasser

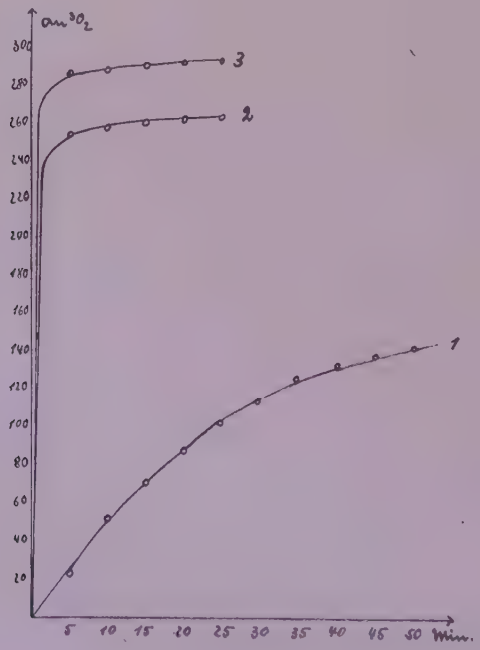
3. Ansatz: 2 g 2,6-Dimethoxy-1,4-benzohydrochinon
8,37 g Dinatriumphosphat
0,47 g Natriumhydroxyd
167 ccm Wasser

Theoretische Sauerstoffmenge: 131,8 ccm

Tatsächlicher Sauerstoffverbrauch:

1. Ansatz: 144 ccm O_2
2. Ansatz: 262 ccm O_2
3. Ansatz: 292 ccm O_2

Ergebnisse siehe Figur 4.



Figur 4.

5. Oxydation des 2,6-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinons.

1. Ansatz: 2 g 2,6-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon
6,18 g Natriumacetat
0,3 g Eisessig
153 ccm Wasser

2. Ansatz: 2 g 2,6-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon
7,2 g Dinatriumphosphat
142 ccm Wasser

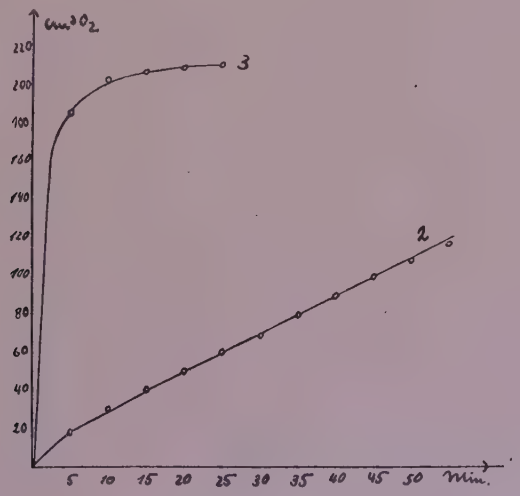
3. Ansatz: 2 g 2,6-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon
7,2 g Dinatriumphosphat
0,4 g Natriumhydroxyd
142 ccm Wasser

Theoretische Sauerstoffmenge: 113,2 ccm

Wirklicher Sauerstoffverbrauch:

1. Ansatz: 0 ccm O_2
2. Ansatz: 206 ccm O_2
3. Ansatz: 210 ccm O_2

Ergebnisse in Figur 5.



Figur 5.

6. Oxydation des 2,5-p,p'-Dioxydiphenyl-1,4-benzohydrochinons.

1. Ansatz: 2 g 2,5-p,p'-Dioxydiphenyl-1,4-benzohydrochinon
4,16 g Natriumacetat
0,21 g Eisessig
62,5 ccm Wasser

2. Ansatz: 2 g 2,5-p,p'-Dioxydiphenyl-1,4-benzohydrochinon
4,68 g Dinatriumphosphat
94,6 ccm Wasser

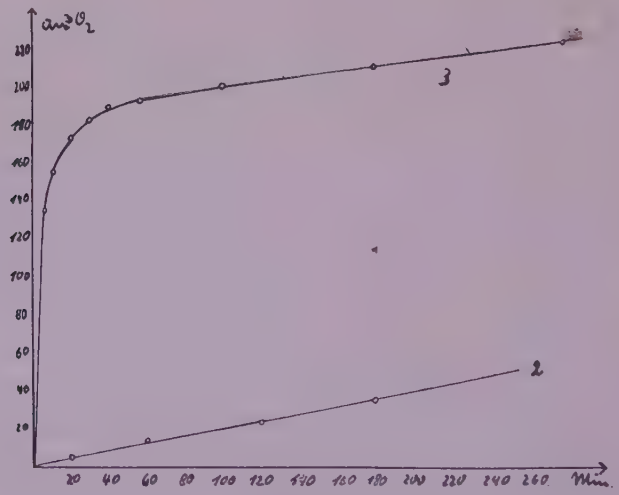
3. Ansatz: 2 g 2,5-p,p'-Dioxydiphenyl-1,4-benzohydrochinon
4,86 g Dinatriumphosphat
0,55 g Natriumhydroxyd
94,6 ccm Wasser

Theoretische Sauerstoffmenge: 76,2 ccm

Tatsächlicher Sauerstoffverbrauch:

1. Ansatz: 0 ccm O_2
2. Ansatz: 135 ccm O_2
3. Ansatz: 224 ccm O_2

Ergebnisse siehe Figur 6.



Figur 6.

Vergleicht man die erhaltenen Kurven miteinander, so erkennt man, daß, außer dem 1,2,4,5-Tetraoxybenzol (Fig. 3), welches vorläufig weggelassen werden soll und erst am Schluß besprochen wird, alle Hydrochinone bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration ähnliche Oxydationsgeschwindigkeiten aufweisen. Die Oxydationskurven in schwacher und stärker alkalischer Lösung weichen sämtlichst ab von den Kurven im schwach sauren Gebiet, in welchem die Oxydationsgeschwindigkeit, wie z. B. Kurve 1, Fig. 2 zeigt, recht klein sein kann. Sie ist beim 2,5-p,p'-Dioxydiphenyl-1,4-hydrochinon 0 (Fig. 6), desgleichen beim 2,6-Diäthoxy-1,4-hydrochinon (Fig. 5), beim 2,5-Diäthoxy-

1,4-hydrochinon sehr klein (Fig. 2, Kurve 1). Ihr Maximum erreicht sie beim 2,5-Dimethoxy-1,4-hydrochinon (Kurve 1, Fig. 1). Die Stellung der einzelnen Gruppen am Benzolkern und die Verschiedenheit derselben ist also nicht gleichgültig.

Eigenartig ist, daß in schwach saurer Lösung das 2,5-Diäthoxyhydrochinon (Fig. 2, Kurve 1) die doppelte theoretische Menge Sauerstoff aufnimmt, während beim 2,5-Dimethoxy-1,4-hydrochinon (Fig. 1, Kurve 1) die 1½fache und beim 2,6-Dimethoxyhydrochinon (Fig. 4, Kurve 1) die theoretische Sauerstoffmenge absorbiert wird.

In alkalischer Lösung ist die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit relativ groß. Die Unterschiede, ob schwach oder stark alkalisch, sind hier nicht so wesentlich. Im stärker alkalischen Gebiet verlaufen die Kurven immer etwas steiler, als im schwach alkalischen; bei den beiden Dimethoxyhydrochinonen (Fig. 1 u. 4, Kurve 2 und 3) sind sie fast gleich. Die Diäthoxyhydrochinone absorbieren nur etwas langsamer.

Interessant ist hierbei festzustellen, daß in alkalischer Lösung immer die doppelte theoretische Menge Sauerstoff aufgenommen wird. Es handelt sich dabei um die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, was auf Grund der Wielandschen Dehydrierungstheorie [43]) und der Ergebnisse von Manchot [44]) nicht überraschend ist.

Kleine Unterschiede der absorbierten Sauerstoffmengen (10—20 ccm) sind zurückzuführen auf Ungenauigkeiten beim Messen (die Meßzylinder waren von 10 zu 10 ccm geeicht), Absorption von Sauerstoff beim Einfüllen der Lösung in das Schüttelgefäß und teilweise Zersetzung der gebildeten Chinone durch Sauerstoff und Alkali.

Recht überraschend waren die Oxydationsversuche mit 1,2,4,5-Tetraoxybenzol (Fig. 3). Sobald man das Hydrochinon in der Pufferlösung, ganz gleich ob sauer oder alkalisch, lösen wollte, fiel augenblicklich, selbst beim sorgfältigsten Ausschluß von Sauerstoff, ein intensiv grüner Niederschlag aus, der wahrscheinlich das Chinhydron war. Die anschließend sofort angestellten Messungen ergaben nur eine ziemlich geringe Sauerstoffabsorption. Offensichtlich geht das 1,2,4,5-Tetraoxybenzol außerordentlich leicht in der Lösung in das Chinhydron über; welche Substanz dabei die Rolle eines Oxydationsmittels spielt, war nicht genau festzustellen. Die Autoxydation bis zum Chinhydron geht mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich. Es wurde noch versucht, die Messung der Sauerstoffaufnahme vom Chinhydron an vorzunehmen, aber trotz aller Vorsichtsmaßregeln, unter anderem wurde die Flüssigkeitsoberfläche durch eine

Paraffinschicht geschützt, gelang es nur, einen ganz geringen Teil des zu absorbierenden Sauerstoffs zu messen (Fig. 3). Da alle drei Kurven ziemlich gleichartig verlaufen und sich fast decken, ist bewiesen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des 1,2,4,5-Tetraoxybenzol im schwach sauren, schwach alkalischen und stärker alkalischen Medium ziemlich die gleiche ist.

Am langsamsten ging die Oxydation des 2,5-p,p′-Dioxydiphenylbenzohydrochinons (Fig. 6). In saurer Lösung wurde gar kein Sauerstoff aufgenommen, in schwach alkalischer (Kurve 2) war die Geschwindigkeit sehr klein, nach 21 Stunden 135 ccm O_2, und erst in stärker alkalischer Lösung (Kurve 3) wurde sie größer; hier wurde sogar die dreifache theoretische Sauerstoffmenge absorbiert.

Was den Einfluß der einzelnen Gruppen und ihre Stellung am Kern auf die Oxydationsgeschwindigkeit anlangt, so sieht man, daß diese beim Tetraoxybenzol, also einem Hydrochinon mit nicht verätherten Oxygruppen in 2- und 5-Stellung, am größten ist. Dann folgen die Hydrochinone mit den Methoxygruppen, dann die Diäthoxyhydrochinone und zum Schluß das 2,5-p,p′-Dioxydiphenylhydrochinon. Die in 2,5-Stellung verätherten Hydrochinone lassen sich rascher oxydieren, als die in 2,6-Stellung verätherten.

Diese Gesamtübersicht über die Oxydation der Hydrochinone stimmt nicht mit den auf Seite 14 angeführten Oxydationsreduktionspotentialen von Conant und Fieser überein, wonach Dioxyhydrochinon am langsamsten und gewöhnliches Benzolhydrochinon sich hätte am schnellsten autoxydieren müssen. Das Gegenteil aber war der Fall. Mithin besteht scheinbar kein Zusammenhang zwischen Oxydationsreduktionspotentialen und der Oxydationsgeschwindigkeit der Hydrochinone.

Aufgrund obiger Ergebnisse, wonach 2,5-Dioxy-1,4-hydrochinon die größte Autoxydationsgeschwindigkeit zeigt und aufgrund von Vorversuchen, welche zeigen sollten, welche von den angeführten Chinonen sich am besten als Oxydationskatalysatoren eignen, wurde nur das 2,5-Dioxy-1,4-chinon als am geeignetsten befunden und daher mit ihm die Oxydationen in Teil II dieser Arbeit ausgeführt.

II. Katalytische Oxidationen mit 2,5-Dioxy-1,4-benzochinon.

Es handelt sich nun darum, die zweite Hauptforderung, die an einen organischen Katalysator gestellt wird, nämlich, daß er von Reduktionsmitteln spontan oxydiert wird, bzw. er selbst irgendwelche Substrate oxydiert, zu erfüllen. Das geschah nun

in der Weise, daß man das 2,5-Dioxy-1,4-benzochinon auf verschiedene oxydierbare anorganische und organische Verbindungen mit Sauerstoff zusammen einwirken ließ und dabei die Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit maß. Es braucht nicht näher erwähnt zu werden, daß selbstverständlich jeweils die vorherige Bestimmung eines Blindwertes notwendig war, d. h. es muß die Oxydationsgeschwindigkeit der zu oxydierenden Verbindungen erst ohne Katalysator gemessen werden.

Die Versuchsanordnung bei den nun folgenden Versuchen war die gleiche wie bei der Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit der Hydrochinone. Die Versuche wurden alle bei Zimmertemperatur durchgeführt.

1. Oxydation von Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid.

Das Oxydationsreduktionspotential von 2,5-Dioxy-1,4-chinon beträgt bei 25° in 0,1nHCl-Lösung 0,442 Volt, das Potential des Systems $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ bei 25° in neutraler Lösung 0,406 Volt [45]) bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode. Das Potential des Systems $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ bleibt in dem von uns arbeitenden p_H-Gebiet (4—10,6) konstant [46]), dagegen nimmt das Potential des Dioxychinons, wie das bei allen Chinonen der Fall ist, vom sauren nach dem alkalischen Gebiet hin langsam ab. Der genaue Verlauf dieser Potentialabhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration ist jedoch nicht bekannt. Jedenfalls nähert man sich dem Potential des Systems $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ und das Potential des Dioxychinons wird dieses im alkalischen Gebiet sicherlich sogar etwas unterschreiten.

Aufgrund dieser Überlegung wurde versucht, Kaliumferrocyanid mit Sauerstoff und Dioxychinon als Katalysator zu oxydieren und die Ergebnisse, die hier vorausgenommen werden sollen, haben die Richtigkeit der Überlegung bewiesen: Im schwach sauren Medium wurden über 8% des eingewogenen Kaliumferrocyanids zu Kaliumferricyanid oxydiert, im alkalischen nur 0,1%.

Die Oxydation des Kaliumferrocyanids zu Kaliumferricyanid verläuft nach der Gleichung

$$4K_4Fe(CN)_6 + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 4K_3Fe(CN)_6 + 4KOH \quad \ldots\ldots\ldots \quad 12$$

Der Prozeß ist reversibel und das Gleichgewicht wird sich bei Zunahme der OH-Ionenkonzentration, d. h. im weiteren Verlauf der Oxydation, mehr auf die linke Seite neigen.

Der Ansatz war folgender:

0,5 g 2,5-Dioxy-1,4-benzochinon
5 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$
50 ccm Wasser.

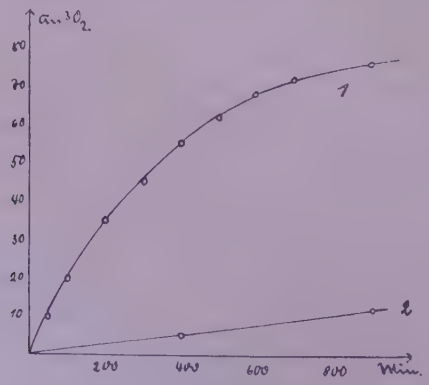
Die Zahlen sind ziemlich willkürlich gewählt worden. Das Chinon löste sich zu einem geringen Prozentsatz mit rötlicher Farbe im Wasser, der übrige Teil lag als Suspension vor.

Beim Schütteln mit Sauerstoff wurden innerhalb von 15 Stunden 76 ccm Sauerstoff aufgenommen. (Fig. 7, Kurve 1.) Der Blindwert betrug nur 3 ccm. Die Farbe der Lösung war während dieser Zeit immer röter geworden.

Um 5 g kristallisiertes Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid zu oxydieren, wären gemäß der obigen Gleichung 66 ccm Sauerstoff notwendig. Da sogar eine Kleinigkeit mehr (10 ccm) verbraucht wurde, könnte man annehmen, daß die Oxydation quantitativ verlaufen wäre und alles Kaliumferrocyanid als Kaliumferricyanid vorläge. Eine nach Mohr [47]) mit Jodid durchgeführte Titration zur Bestimmung von Kaliumferricyanid neben Kaliumferrocyanid ergab, daß sich nur 8,57% des Kaliumferrocyanids oxydiert hatten, wozu eigentlich nur 5,6 ccm O_2 nötig gewesen wären. Die Oxydation ist katalytisch geglückt. Der Nachteil ist nur, daß der Umsatz trotz des vorhandenen Gleichgewichtes so gering war.

Ein Verbleib über die überschüssigen 70 ccm Sauerstoff kann nicht erklärt werden. Ob eine Wasserstoffsuperoxydbildung stattgefunden hatte, konnte infolge der tief dunkelrot gefärbten Lösung schlecht festgestellt werden. Sicherlich oxydiert das Kaliumferricyanid den Katalysator, weshalb auch nur so wenig Kaliumferricyanid gefunden wurde.

Es war nun interessant zu erfahren, wie die gleiche Reaktion verlaufen würde, wenn das Dioxychinon als Natriumsalz vorläge, also die Lösung dann alkalisch wäre.



Figur 7.

Zu diesem Zweck wurde dem obigen Ansatz noch die berechnete Menge Natronlauge (0,114 g NaOH) hinzugefügt. Das Ergebnis war auch ein anderes. Es wurden nur 25 ccm O_2 während 27 Stunden absorbiert (Fig. 7, Kurve 2). Die Titration ergab, daß nur 0,1% (0,00492 g) Kaliumferrocyanid umgesetzt waren. Auch hier wurde wieder mehr Sauerstoff verbraucht, als eigentlicht notwendig war.

2. Oxydation von Trinitrotoluol.

Orientierende Versuche zur katalytischen Oxydation von Trinitrotoluol zu Trinitrobenzoesäure, α-Nitroso-β-naphthol zu α-Nitro-β-naphthol, Oxythionaphten zu Thioindigo, Furfurol zu Furankarbonsäure glückten mit Dioxychinon allein nicht.

Es gibt in der Literatur eine ganze Reihe von Oxydationen mit Kaliumferricyanid, die aber nur in Gegenwart von Alkali gehen [48]). Wenn man die vorigen Versuche, also die Oxydation vom Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid mit Dioxychinon und Sauerstoff mit einem Substrat, welches von Kaliumferricyanid oxydiert wird, kuppelt, so würde man eine Katalyse erhalten, bei der Dioxychinon der eigentliche Katalysator ist und Kaliumferrocyanid-Kaliumferricyanid als Zwischenredoxsystem fungiert. Diese Katalyse würde in ihrem einfachsten Falle folgendes Schema haben:

Das Chinon oxydiert Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid, reduziert sich dabei zu Hydrochinon, das sofort vom Sauerstoff wieder zum Chinon oxydiert wird. Das Kaliumferricyanid oxydiert das Substrat und reduziert sich dabei wieder zum Kaliumferrocyanid.

Da nun die vorhin erwähnten in der Literatur angegebenen Oxydationen mit Kaliumferricyanid als Oxydationsmittel nur im alkalischen Medium verlaufen, so müßte diese Katalyse mindestens in schwach alkalischer Lösung vor sich gehen, da bei stärkerem Alkaligehalt aufgrund des obigen Ergebnisses die Oxydation von Kaliumferrocyanid und damit die Oxydation des Substrats zu gering, wenn nicht gar 0 wäre. Daß aber auf der anderen Seite der Alkaligehalt während der Katalyse auch nicht weiter zunimmt, was nach Gleichung 12 zu befürchten wäre, beruht auf der Rückbildung von Kaliumferrocyanid bei der Oxydation des Substrats, wobei wieder OH-Ionen verbraucht werden. Diese theoretischen Erörterungen müssen natürlich erst durch das Experiment bewiesen werden.

Noyes [49]) oxydiert o- und p-Nitrotoluol mit Kaliumferricyanid in heißer, stark alkalischer Lösung zu o- und p-Nitro-

benzoesäure. Anstelle von Nitrotoluol soll für die katalytischen Versuche Trinitrotoluol benutzt werden, da das Vorhandensein von 3 Nitrogruppen sicherlich die Oxydation der Methylgruppe mehr begünstigt, als nur eine Nitrogruppe. Für den katalytischen Versuch wurde folgender Ansatz gemacht:

2 g Trinitrotoluol
0,2 g Dioxychinon
0,5 g Kaliumferrocyanid
50 ccm Wasser + 2 ccm n/10 NaOH
Blindwert: 0 ccm.

Das Verhältnis Kaliumferrocyanid/Chinon wurde aufgrund des nur 0,1%igen Umsatzes in alkalischer Lösung um das Zehnfache vergrößert. Es wurden insgesamt innerhalb von 20 Stunden 70 ccm O_2 aufgenommen. Aufgrund der Gleichung:
$C_6H_2(NO_2)_3CH_3 + {}^3/_2O_2 = C_6H_2(NO_2)_3COOH + H_2O$ 13
wären zur vollständigen Oxydation 300 ccm O_2 notwendig gewesen. Der Umsatz beträgt bei 70 ccm Sauerstoff rund 23%.

Ein Parallelversuch mit etwas mehr Alkalizusatz (20 ccm n/10 NaOH) zeigte einen so hohen Blindwert, daß eine Katalyse nicht in Frage kam.

Bei der Aufarbeitung verharzte die Substanz regelmäßig derartig vollständig, daß die Trinitrobenzoesäure nicht isoliert werden konnte. Der Versuch zeigt also lediglich eine katalytische Sauerstoffaufnahme.

3. Oxydation von α-Nitroso-β-naphthol zu α-Nitro-β-naphthol.

Nitrosogruppen an aromatischen Kernen können in der Wärme durch alkalisches Kaliumferricyanid zu Nitrogruppen oxydiert werden, z. B. Nitrosothymol zu Nitrothymol [50]).

Es wäre zu untersuchen, ob eine solche Oxydation sich durch Dioxychinon und Kaliumferrocyanid mit Sauerstoff katalytisch beschleunigen ließe. Auf Seite 29 ist schon gesagt worden, daß mit Dioxychinon allein eine Katalyse nicht möglich ist. Anstelle von Nitrosothymol wurde das bekanntere α-Nitroso-β-naphthol als Substrat benutzt.

Orientierende Versuche ergaben, daß in neutraler, wässriger Lösung keinerlei Sauerstoffaufnahme zu bemerken war, dagegen in alkalischer. Daher wurden die katalytischen Versuche mit dem Natriumsalz des α-Nitroso-β-naphtols durchgeführt.

Ansatz:
2 g α-Nitroso-β-naphthol
0,2 g 2,5-Dioxychinon
0,5 g Kaliumferrocyanid
0,46 g Natriumhydroxyd als 10%ige Lösung
100 ccm Wasser
Reaktiongleichung:

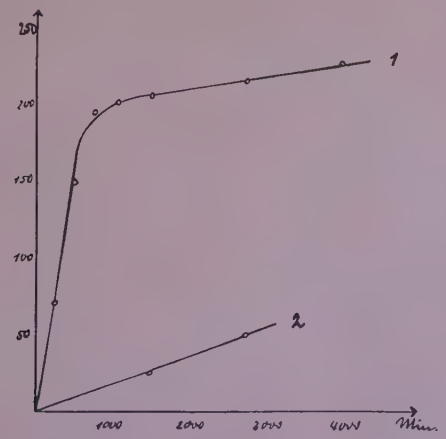
$$C_{10}H_6(NO)OH + {}^1/_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2)OH \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 14$$

Theoretische Sauerstoffmenge: 130 ccm
Wirkliche Sauerstoffaufnahme: 230—250 ccm O_2.

Im allgemeinen wurden 230 bis 250 ccm O_2 aufgenommen, also die doppelte theoretische Menge (Fig. 8, Kurve 1). Der Blindwert betrug 40 ccm (Kurve 2). In einigen anderen Fällen war die Oxydationsgeschwindigkeitskurve nicht so stetig, wie Figur 8 zeigt, manchmal blieb die Reaktion sogar plötzlich stecken. Worauf diese Eigentümlichkeiten zurückzuführen sind, ist unbekannt. Vielleicht handelt es sich um Verschmierung des Katalysators oder Sekundärreaktionen unbekannter Natur.

In alkalischer Lösung muß mit der Zersetzung des Katalysators gerechnet werden. In Tabelle 2 ist die Sauerstoffmenge, die 0,2 g Dioxychinon aufnehmen, in Abhängigkeit des Alkaligehalts aufgetragen.

Ansatz:
0,2 g Dioxychinon, suspendiert in 50 ccm Wasser.



Figur 8.

Tabelle 2.

ccm 10%ige NaOH	ccm O_2	Min.
3/10	5	210
3/10	10	360
—	10	470
5/10	14	1270
5/10	16	1365
3/10	19	1620
3/10	20	1830
5/10	34	2720
5/10	36	2890
5/10	45	3173
20/10	56	4210
20/10	62	4275

Während 71 Stunden wurden von 0,2 g Dioxychinon bei einem Gesamtalkalizusatz von 3,08 g NaOH 62 ccm Sauerstoff aufgenommen. Die Zersetzung des Dioxychinons durch Alkali und Sauerstoff ist also nicht so groß, wie man vielleicht hätte vermuten können. Bei den Oxydationsversuchen wurden im Durchschnitt pro Versuch 0,4—0,5 g Alkali angewandt, was jedesmal einen Sauerstoffverbrauch von 10 ccm entsprechen würde. Diese 10 ccm sind jedesmal von der absorbierten Sauerstoffmenge abzuziehen.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes bei der Nitrosonaphtholoxydation geschah durch Fällen des Naphthol mit Salzsäure und Auskochen mit Hexahydrotoluol. Aus diesem kann durch mehrmaliges Umkristallisieren das α-Nitro-β-naphthol angereichert werden. Eine vollständige Trennung von Nitro- und Nitrosonaphthol ist praktisch unmöglich.

Die Analyse des erwarteten Nitronaphthols ergab in einigen Fällen fast die gleichen Werte wie Nitrosonaphthol, so daß man der Meinung sein könnte, das Nitrosonaphthol wäre gar nicht zu Nitronaphthol oxydiert worden. Doch wurde unter anderem folgende Analyse erhalten:

C = 67,30%
N = 7,81%
H = 3,7 %
O = 21,17%

Dazu zum Vergleich die Werte für α-Nitroso- und α-Nitro-β-naphthol.

α-Nitroso-β-naphthol	α-Nitro-β-naphthol
C = 69,30%	C = 63,5 %
N = 8,08%	N = 7,41%
H = 4,05%	H = 3,72%
O = 18,5 %	O = 25,4 %

Man sieht, daß die Analysenwerte des Reaktionsproduktes ziemlich genau zwischen Nitroso- und Nitronaphthol liegen. Daraus kann man wohl ohne weiteres schließen, daß ein Gemisch von α-Nitro- und α-Nitroso-β-naphthol vorlag. Quantitativ ist die Reaktion nach dem vorliegenden nicht gegangen. Vielleicht haben sich auch noch andere Reaktionsprodukte gebildet. Die Schwierigkeiten liegen hier in der schnellen Verharzung und schlechten Trennungsmöglichkeiten von Nitroso- und Nitronaphthol.

Durch Verdopplung der Katalysatorenmenge wurde keine größere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht.

4. Oxydation von Oxythionaphten zu Thioindigo.

Die Oxydation von Oxythionaphten zu Thioindigo

$$2C_8H_5S(OH)+O_2 = C_{16}H_8S_2O_2+2H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 15$$

ist eine Reaktion, die schon durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung sehr schnell verläuft. Sie kann aber auch durch Anwendung von Kaliumferricyanid als Oxydationsmittel [51]) ohne Sauerstoff vor sich gehen. Durch Dioxychinon und Alkali wird die Autoxydation des Oxythionaphtens nicht beschleunigt, dagegen durch Zusatz von Kaliumferrocyanid. Es ist bei dem sehr hohen Blindwert ((Fig. 9, Kurve 2) zu erwarten, daß die katalytische Beschleunigung keine allzugroße sein wird.

Ansatz:

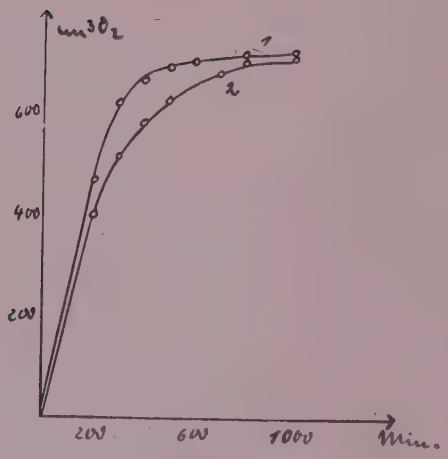
10 g Oxythionaphten
2,5 g Kaliumferrocyanid
2,65 g Natriumhydroxyd
1 g 2,5-Dioxychinon
300 ccm Wasser

Theoretische Sauerstoffmenge: 745 ccm

Tatsächlicher Sauerstoffverbrauch: 720 ccm.

Die Alkalimenge bezieht sich auf das Oxythionaphten als Natriumsalz.

Figur 9 zeigt, daß der Blindwert (Kurte 2) sehr hoch ist, trotzdem beweist die darüber liegende Kurve 1, daß eine kata-



Figur 9.

lytische Beschleunigung der Oxydation stattgefunden hat. Die Reaktion verlief vollständig zu Ende und verbrauchte fast genau die theoretische Sauerstoffmenge. Der Thioindigo wurde in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

5. Oxydation von Furfurol zu Furankarbonsäure.

Eine andere Reaktion, die auch schon mit Sauerstoff in alkalischer Lösung einen sehr hohen Blindwert hat, ist die Oxydation von Furfurol zu Furankarbonsäure. Ellis V. Brown [52]) hatte bei den verschiedensten Furanabkömmlingen Oxydationen mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung vorgenommen. Von besonderem Interesse war die Oxydation von Furfurylalkohol und Furfurol zu Furankarbonsäure:

$$C_4H_3OCH_2OH + O_2 = C_4H_3OCOOH + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 16$$
$$C_4H_3OCOH + {}^1/_2O_2 = C_4H_3OCOOH \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 17$$

Die Oxydation von Furfurylalkohol mit Sauerstoff, Dioxychinon + Kaliumferrocyanid im alkalischen Medium zeigte sich nach einigen Vorversuchen als nicht geeignet, da nur eine verschwindend geringe Menge Sauerstoff absorbiert wurde, so daß nur die Autoxydation des Furfurols studiert wurde.

Auch bei dieser letztgenannten Oxydation war mit einem sehr hohen Blindwert zu rechnen, da sich Furfurol in alkalischer Lösung sehr rasch autoxydiert. Deshalb wurde versucht, in neutraler und schwachsaurer Lösung eine Katalyse zu erzielen.

Beide Versuche endeten mit Mißerfolgen, so daß die Katalyse doch im alkalischen Medium probiert werden mußte.

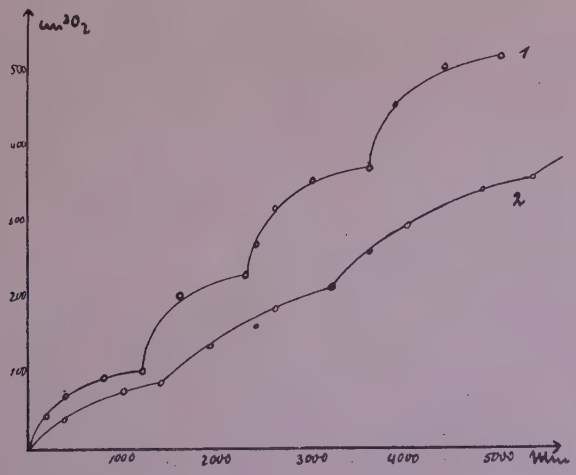
Ansatz:

4 g Furfurol
2 g NaOH, in 4 Portionen zu je 0,5 g als 10%ige Lösung nacheinander zugegeben
0,8 g Dioxychinon
2 g Kaliumferrocyanid

Theoretische Sauerstoffmenge: 560 ccm
Tatsächlich aufgenommen: 520 ccm O_2.

Damit zu Anfang der Oxydation die Alkalität wegen der Empfindlichkeit des Dioxychinons nicht zu hoch war, wurde nur jeweils 1/4 der theoretischen Natriumhydroxydmenge zugegeben, die zur Bildung des Natriumsalzes der Furankarbonsäure notwendig war.

Die Versuche ergaben, daß immer, nachdem sich ein Teil des Furfurols zur Furankarbonsäure oxydiert hatte, die Sauerstoffaufnahme aufhörte. Bei weiterem Zusatz von Natriumhydroxyd wurde weiter Sauerstoff absorbiert (Fig. 10, Kurve 1). Nach viermaligem Zusatz war alles Furfurol oxydiert. Kurve 1 zeigt nach jedem Zusatz von Natronlauge einen Knick, dann einen starken Anstieg und darauf ein schnelles Abklingen, wogegen die Kurve für den Blindwert (Kurve 2) wohl auch die Einknickungen nach Zusatz von Natronlauge zeigt, doch sind diese



Figur 10.

lange nicht so ausgeprägt wie die bei Kurve 2. Der katalytische Einfluß ist also leicht zu erkennen.

Es wurde ungefähr die theoretische Sauerstoffmenge aufgenommen. Die Kurve für den Blindwert erreichte erst nach 8000 Minuten 560 ccm.

Wie bei der Oxydation des α-Nitroso-β-naphthols hatte man es auch hier bei der Aufarbeitung mit fast vollständiger Verharzung zu tun. Trotzdem gelang es, die Furankarbonsäure zu isolieren.

Auch bei dieser Katalyse verlaufen die Kurven nicht immer so gleichmäßig wie Figur 10 zeigt. Vielfach treten kleine Buckel auf, die auf plötzlich eintretende Nebenreaktionen hindeuten.

6. Oxydation von Anthron zu Anthrachinon.

In der Literatur finden sich Arbeiten von Padova [53]), die sich unter anderem mit der Oxydation von Anthron beschäftigen. Dabei findet man, daß die alkalisch-alkoholische Lösung bzw. Suspension von Anthron beim Durchleiten von Sauerstoff Dianthron und Anthrachinon bildet:

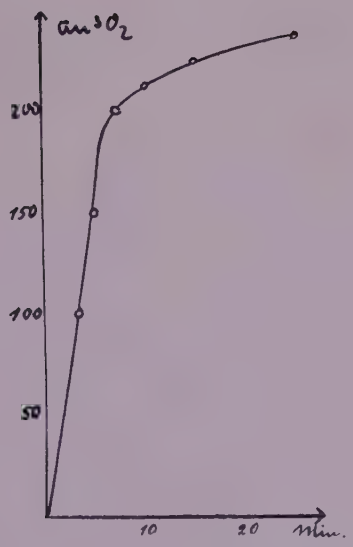
$$2C_{14}H_{10}O + {}^1/_2O_2 = C_{28}H_{18}O_2 + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 18$$

$$C_{14}H_{10}O + O_2 = C_{14}H_8O_2 + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 19$$

Versucht man die Oxydation des Anthrons nach Kurt H. Meyer [54]) mit Kaliumferricyanid und Alkali, so erhält man auch wieder Dianthron, aber bedeutend weniger Anthrachinon.

Die Oxydation von Anthron in alkalisch-alkoholischer Lösung (96%iger Alkohol + 0,1 g NaOH) mit Sauerstoff wurde wiederholt, jedoch der Sauerstoff nicht durch die Lösung hindurchgeleitet, sondern die Lösung wurde in einer Schüttelente mit Sauerstoff geschüttelt. Dabei ergab sich das überraschende Ergebnis, daß überhaupt kein Dianthron gebildet wurde, sondern nur Anthrachinon. Die aufgenommene Sauerstoffmenge war genau die doppelte (Fig. 11), als wie zur Bildung des Anthrachinons erforderlich gewesen wäre, was wieder auf eine Bildung von Wassertoffsuperoxyd hinweist.

Katalytische Versuche mit Dioxychinon und Kaliumferrocyanid in alkoholisch-alkalischer Lösung ($p_H = 10$) schlugen wegen zu hohen Blindwertes fehl. In saurer Lösung ($p_H = 3$—6) fand überhaupt keine Oxydation statt. Wurde dagegen bei $p_H = 5$ nur mit Dioxychinon, also ohne Kaliumferrocyanid, der Versuch gemacht, so fand eine Sauerstoffaufnahme statt. Kaliumferrocyanid wirkte also hemmend. Als Endprodukt wurde wieder Anthrachinon gefunden.



Figur 11.

Aufgrund dieser Ergebnisse wäre eine Katalyse geglückt, bei welcher ein organischer Katalysator ohne anorganisches Hilfsredoxsystem eine Oxydation bewirkt. Aus diesem Grunde war es von Interesse, diese Katalyse etwas genauer zu untersuchen.

Alle jetzt folgenden Versuche wurden nur mit Dioxychinon als Katalysator bei Abwesenheit von Kaliumferrocyanid in 96%iger alkoholischer Lösung durchgeführt.

Im alkalischen Medium ($p_H = 10$) war infolge zu hohen Blindwertes keine Katalyse möglich.

Ansatz:

2 g Anthron
1 g Natriumhydroxyd
250 ccm Alkohol
$p_H = 10$
Theoretische Sauerstoffmenge: 115,8 ccm
Tatsächlicher Sauerstoffverbrauch: 237 ccm.
Ergebnis siehe Fig. 11.

Die Sauerstoffaufnahme erfolgte sehr rasch. In saurer Lösung ($p_H = 2—6,5$) wurde ohne Katalysator überhaupt kein Sauerstoff aufgenommen. Bei $p_H = 2$ erfolgte mit Dioxychinon

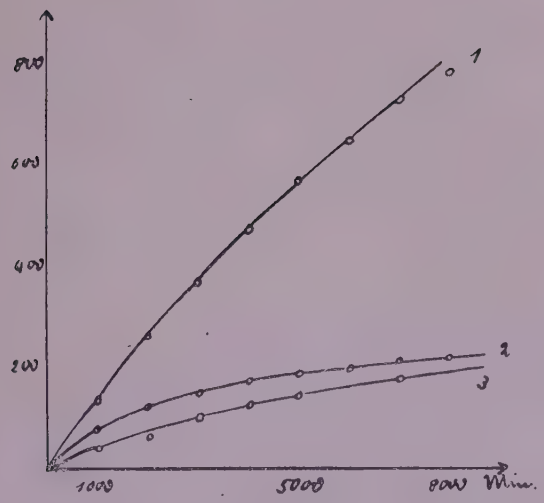
eine ganz geringe und langsame Sauerstoffabsorption, diese wurde aber bei $p_H = 4—6,5$ schon recht erheblich. Bei $p_H = 7$ begann schon der Blindwert, der bisher Null war, zu wachsen. Für eine katalytische Oxydation von Anthron mit Dioxychinon kam nur ein p_H-Bereich zwischen 2 und 6,5 in Betracht.

Nach der genauen Feststellung der optimalen Wasserstoffionenkonzentration bei der Katalyse interessierte nun die Abhängigkeit der Katalyse von der Katalysatormenge. Der Normalansatz war immer folgender:

2 g Anthron
0,5 g Dioxychinon
250 ccm Alkohol
$p_H = 4—6,5$
Theoretische Sauerstoffmenge: 115,8 ccm.

In Figur 12 zeigt Kurve 1 den Verlauf der Katalyse bei normalem Ansatz. Wurde nun die Katalysatormenge auf das Doppelte erhöht, 1 g Dioxychinon, so wurde die Reaktion nicht etwa beschleunigt, sondern verzögert (Fig. 12, Kurve 2). Ähnlich ist der Verlauf, wenn man nur die halbnormale Katalysatormenge anwandte (Fig. 11, Kurve 3). Die optimale Menge Dioxychinon beträgt also 0,5 g auf 2 g Anthron. Bei Wiederholung dieser Versuche wurden die gleichen Ergebnisse erhalten.

Bei Verwendung der normalen Katalysatormenge überschreitet die Reaktion weit die theoretischen 115,8 ccm, sie scheint überhaupt kein Ende zu nehmen. Dabei ist nach 800 ccm Sauerstoff erst 70% des Anthrons oxydiert. Erst bei über 1100 ccm O_2 war alles Anthron zu Anthrachinon oxydiert. Es mußte neben der Hauptreaktion noch eine Sekundärreaktion stattgefunden haben. Für eine Oxydation des Katalysators ergaben sich keinerlei Anhaltspunkte. Dioxychinon ist auch in saurer Lösung sehr beständig. Dagegen ist mit der Oxydation des Alkohols zu rechnen. Versuche, die Oxydation des Anthrons in wässriger Suspension zu probieren, schlugen völlig fehl, es wurde kein Sauerstoff aufgenommen, desgleichen bei dem Versuch, Aethylalkohol mit Dioxychinon und Sauerstoff zu oxydieren. Es bleibt noch die Möglichkeit bestehen, daß infolge Wechselwirkung von Dioxychinon und Anthron eine Oxydation des Alkohols zur Essigsäure hervorgerufen wird. Für eine Alkoholoxydation spricht auch die Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration, die z. B. von $p_H = 5$ auf $p_H = 4^1/_2$ stieg [55]). Die Versuche über eine evtl. Alkoholoxydation sind noch nicht zu Ende geführt, so daß vorläufig noch nichts Genaues über den hohen Sauerstoffverbrauch gesagt werden kann.



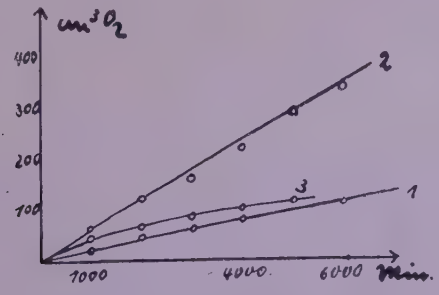
Figur 12.

Die Temperaturabhängigkeit der Katalyse brachte weiter keine Besonderheiten.

Ansatz:

1 g Anthron
0,25 g Dioxychinon
125 ccm Alkohol
$p_H = 4—6$
$t = 30^0$ und 47^0.

Die Versuche wurden mit heizbaren Schüttelenten durchgeführt (Heizung elektrisch, Temperatur wurde mit dem Thermometer abgelesen). Ergebnisse siehe Figur 13.



Figur 13.

Mit steigender Temperatur wurde bei $p_H = 4—6$ ohne Katalysator die Oxydation des Anthrons langsam in Gang gesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit war aber sehr gering, sie war für 30° und 47° dieselbe, also nicht temperaturabhängig (Fig. 13, Kurve 1). Mit Katalysator verläuft die Reaktion bei 30° mit derselben Geschwindigkeit wie bei Zimmertemperatur (Fig. 13, Kurve 2), bei 47° ist die Oxydationsgeschwindigkeit kleiner geworden; wahrscheinlich wird bei dieser Temperatur der Katalysator zersetzt, was für einen organischen Katalysator nicht überraschend ist. Auch bei diesen Versuchen wurde wieder eine übergroße Menge Sauerstoff verbraucht, ehe alles Anthron zu Anthrachinon oxydiert war.

Die Lebensdauer von 0,5 g des Katalysators beträgt ungefähr 3 Wochen, dabei oxydiert er die 8—10fache Gewichtsmenge Anthron zu Anthrachinon; umgerechnet also 1 Mol Katalysator 2 Mole Anthron zu 2 Molen Anthrachinon, bei einem Sauerstoffverbrauch von $8^1/_2$ Molen.

7. Weitere katalytische Versuche.

Mit 2,5-Dioxychinon als Katalysator wurde versucht, noch andere organische Verbindungen zu oxydieren. Die Versuche erwiesen sich aber als zwecklos, doch sollen sie ganz kurz angeführt werden.

Hauptsächlich wurden Verbindungen gewählt, die laut Literaturangabe sich mit Kaliumferricyanid und Alkali oxydieren ließen (außer Dihydrokollidindikarbonsäureester und Leukomalachitgrün), so daß wieder Kaliumferrocyanid als Zwischenredoxysystem mit verwandt werden mußte.

a) Dihydrokollidindikarbonsäureester ließ sich weder in alkalischer noch saurer alkoholischer Lösung oxydieren. Die Oxydation hätte zum Kollidindikarbonsäureester führen müssen. Gewöhnlich wird diese Oxydation mit salpetriger Säure durchgeführt [56]).

b) Trinitrobenzol läßt sich mit Kaliumferricyanid und Kalilauge zu Pikrinsäure oxydieren [57]). Auch hier waren katalytische Versuche ohne Erfolg.

c) Sehr aussichtsreich schien die Oxydation zweier Dihydroterephthalsäuren, der △ 1,4-Dihydroterephthalsäure, die Baeyer [58]) schon mittels Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung zu Terephthalsäure oxydiert hatte und der △ 1,3-Dihydroterephthalsäure, welche wegen ihrer konjugierten Doppelbildung sich sicher leicht oxydieren ließe. Doch war

weder in saurer noch alkalischer Lösung eine katalytische Oxydation möglich.

Weitere Mißerfolge waren die katalytische Oxydation von

d) Nikotin zu Nikotyrin [59]),

e) der Oxydation von Leukomalachitgrün zu Malachitgrün in saurer Lösung mit Dioxychinon allein,

f) und der Oxydation von Thiobenzanilid zu Benzenylamidophenylmerkaptan [60]).

III. Präparativer Teil.

1. Darstellung von 1,4-Benzochinon nach Nietzky [61]).

Man löst 50 g Hydrochinon in 1 Litr. Wasser, fügt auf ein Teil des ersteren etwa 2 Teile konz. Schwefelsäure hinzu und versetzt die Lösung unter guter Kühlung mit etwas mehr als der zur Oxydation zu Chinon nötigen Menge Natriumbichromat, gelöst in Wasser, bis sich das zu Anfang ausgeschiedene Chinhydron in ein gelbes Chinon verwandelt hat. Das Chinon wird aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 90%.

2. Darstellung von 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon nach Knoevenagel und Bückel [62]).

5 g Chinon werden mit 24 g Methylalkohol, in dem 6 g geschmolzenes Zinkchlorid gelöst sind, 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten fällt ein dunkler Niederschlag aus, der mit chromsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird. Der Niederschlag, der zum größten Teil aus 2,5-Dimethoxy-1,4-chinon besteht, wird aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute, die nur 48% beträgt, wenn man den Niederschlag nicht mit chromsäurehaltigem Wasser behandelt, wird durch das Auswaschen mit der Chromsäurelösung auf 80% erhöht. Smp.: 249°.

3. Darstellung von 2,5-Dimethoxy-1,4-benzohydrochinon nach Knoevenagel und Bückel [63]).

Durch Reduktion von 5 g 2,5-Dimethoxy-1,4-chinon mit einer Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure (10 g Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure) erhält man in fast theoretischer Ausbeute das 2,5-Dimethoxy-1,4-hydrochinon, das aus Wasser umkristallisiert werden kann. Smp.: 166°.

4. Darstellung von 2,5-Diäthoxy-1,4-benzochinon nach Knoevenagel und Bückel [64]).

5 g trockenes Chinon werden mit 24 g absolutem Aethylalkohol, in dem 6 g geschmolzenes Zinkchlorid gelöst sind, 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine dunkelbraune Masse ab, die mit chromsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird und dann aus Alkohol umkristallisiert wird. Das auf diese Weise dargestellte 2,5-Diäthoxy-1,4-chinon wurde mit einer Ausbeute von 70—80% erhalten, während sonst, wenn man den Niederschlag nicht mit chromsäurehaltigem Wasser auswäscht, die Ausbeute nur 40% beträgt. Smp.: 183°.

5. Darstellung von 2,5-Diäthoxy-1,4-hydrochinon nach Nietzky [65]).

Durch Reduktion von 5 g des 2,5-Diäthoxy-1,4-chinons mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (10 g Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst) entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute das 2,5-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon, welches aus Alkohol umkristallisiert wird. Smp.: 138°.

6. Darstellung von 2,5-Dioxy-1,4-benzochinon nach Knoevenagel und Bückel [66]).

Erhitzt man 1 Mol Dimeth- oder Diäthoxychinon mit 2 Mol konz. Kalilauge, so scheiden sich beim Erkalten ziegelrote Nadeln des Kaliumsalzes des 2,5-Dioxy-1,4-chinons aus. Aus der Mutterlauge kann noch weiteres Kalisalz durch Versetzen der Lauge mit festem Kaliumhydroxyd gewonnen werden. Ausbeute: 70%.

Durch Lösen des Kaliumsalzes des 2,5-Dioxy-1,4-chinons in wenig Wasser und darauf folgendem Versetzen der Lösung mit konz. Salzsäure, erhält man das 2,5-Dioxy-1,4-chinon. Es scheidet sich in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkristallisiert werden. Ausbeute 60 bis 70%. Die Substanz sublimiert bei 215—220°.

7. Darstellung von 2,5-Dioxy-1,4-hydrochinon (1,2,4,5-Tetraoxybenzol) nach Nietzky [67]).

Versetzt man 5 g 2,5-Dioxy-1,4-chinon mit einer heißen Lösung von zinnchlorürhaltiger Salzsäure (10 g Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure), so scheidet sich beim Erkalten das

weiße 2,5-Dioxy-1,4-hydrochinon aus. Es wird aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 90%.

8. Darstellung von 1,2,3-Trimethoxybenzol nach Ullmann [68]).

Eine Lösung von 12,6 g Pyrogallol und 31 ccm Dimethylsulfat, gelöst in 100 ccm Methylalkohol, wird unter Rühren und guter Kühlung (Temperatur nicht über 15°) langsam mit 25 ccm 40%iger Natriumlauge versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser verdünnt, wobei fast reines Trimethoxybenzol in fast quantitativer Ausbeute ausfällt. Nach dem Waschen mit Wasser wird der Aether aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. Smp.: 47°.

9. Darstellung von 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon nach Will [69]).

Übergießt man Trimethoxybenzol mit konz. Salpetersäure (D = 1,205), so tritt eine lebhafte Reaktion ein, die jedoch nach einiger Zeit aufhört. Es hinterbleibt eine feste Masse, die aus 2,6-Dimethoxy-1,4-chinon und Mononitropyrogalloltrimethyläther besteht. Durch Auskochen dieser Masse mit Alkohol lassen sich die beiden Verbindungen trennen. Das Chinon ist in Alkohol schwer, die Nitroverbindung sehr leicht löslich. Ausbeute an 2,6-Dimethoxy-1,4-chinon beträgt ungefähr 35%. Das Chinon wird aus Eisessig umkristallisiert. Smp.: 249°.

10. Darstellung von 2,6-Dimethoxy-1,4-hydrochinon nach Will [70]).

Durch Kochen von 5 g 2,6-Dimethoxy-1,4-chinon mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (10 g Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure) läßt sich das 2,6-Dimethoxy-1,4-hydrochinon darstellen, welches beim Erkalten aus der salzsauren Lösung ausfällt und aus Alkohol umkristallisiert wird. Ausbeute: 90%. Smp.: 158°.

11. Darstellung von 1,2,3-Triäthoxybenzol [71]).

1 Mol Pyrogallol, gelöst in 250 ccm Aceton, 3 Mole Pottasche und etwas mehr als 3 Mole Aethylbromid werden im Autoklaven 24 Stunden lang bei 100—110° erhitzt. Danach wird der Inhalt des Autoklaven zur Lösung der Pottasche mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung des übrig gebliebenen Pyrogallols, des Mono- und Diäthoxybenzols mit 10%iger Natronlauge behandelt. Die

ätherische Lösung wird mit Pottasche getrocknet und der Äther dann abgedampft. Es hinterbleibt ziemlich reines 1,2,3-Triäthoxybenzol, welches aus wässrigem Alkohol umkristallisiert werden kann. Die erhaltene Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit dem von A. W. Hoffmann erhaltenen Triäthoxybenzol überein. Ausbeute: 75%. Smp.: 39°.

Analyse: Einwage:	4,363 mg	Gef.	Ber.
CO_2	: 10,894 mg	C: 68,10%	68,57%
H_2O	: 3,260 mg	H: 8,56%	8,57%

12. Darstellung von 4-Nitro-1,2,6-triäthoxybenzol nach Schiffer [72]).

Bei allmählichem Versetzen von 5 g Triäthoxybenzol, gelöst in 50 ccm Eisessig, mit einem Gemisch von 10 g Salpetersäure (D = 1,48) und 3 Vol. Eisessig, bildet sich 4-Nitro-1,2,6-triäthoxybenzol, das beim Versetzen der Lösung mit Wasser ausfällt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Ausbeute: 90%, Smp.: 74°.

13. Darstellung von 4-Amino-1,2,6-triäthoxybenzol [73]).

Eine Lösung von 5 g 4-Nitro-1,2,6-triäthoxybenzol in 200 ccm 96%igem unvergällten Alkohol wird mit einem Gramm 20%iger Palladiumtierkohle und 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und hydriert. Die Wasserstoffabsorption erfolgt sehr rasch. Es wird etwas mehr als die theoretische Menge Wassertoff aufgenommen. Nach Beendigung der Hydrierung wird der Katalysator abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Das 4-Amino-1,2,6-triäthoxybenzolhydrochlorid fällt schon während des Eindampfens aus. Es wird mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und kann sogleich weiter verwendet werden. Eine Probe wurde mit etwas Natronlauge versetzt, das dabei ausfallende freie 4-Amino-1,2,6-triäthoxybenzol hatte die gleichen Eigenschaften wie das von Schiffer dargestellte. Ausbeute: 70%.

14. Darstellung von 4-Oxy-1,2,6-triäthoxybenzol [74]).

5 g 4-Amino-1,2,6-triäthoxybenzol werden in 100 ccm Wasser aufgelöst, mit 60 ccm 1n-Schwefelsäure und danach mit Eis versetzt, so daß die Temperatur höchstens 5° beträgt. Dann wird diese Lösung in eine Stöpselflasche gefüllt und in Portionen mit einer verdünnten Lösung der zur Diazotierung nötigen Menge Natriumnitrit versetzt. Nachdem alles Natriumnitrit zugesetzt ist, läßt man die Flasche, deren Inhalt bei vollständiger

Diazotierung gelöst ist, noch etwa 2 Stunden in Eis stehen. Dann gießt man die Lösung in einem dünnen Strahl in heiße, verdünnte Schwefelsäure. Dabei bildet sich viel Harz. Nachdem aller Stickstoff entwichen ist, wird das Harz mehrere Male mit Wasser gut ausgekocht. Beim Abkühlen der wässrigen Lösung fällt das 4-Oxy-1,2,6-triäthoxybenzol als weiße Kristallmasse aus. Die Ausbeute beträgt infolge der Harzbildung nur etwa 15 bis 20%. Smp.: 105°.

15. Darstellung von 2,6-Diäthoxy-1,4-benzochinon [75]*).*

5 g 4-Oxy-1,2,6-triäthoxybenzol werden in 100 ccm Eisessig aufgelöst und die Lösung mit 3 g Chromsäure, gelöst in 50 ccm Eisessig, versetzt. Nachdem man die Chromsäure 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf den Triäthyläther hat einwirken lassen, wird der Eisessig abdestilliert und der gelbe Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers mit wasserfreiem Natriumsulfat wird er abgedampft und das zurückbleibende gelbe 2,6-Diäthoxy-1,4-benzochinon aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 75—80%. Smp.: 126°. Die Eigenschaften dieses Chinons sind die gleichen wie der von Pollack und Goldstein beschriebenen Verbindung.

Analyse:	Einwage:	4,276 mg	Gef.	Ber.
	CO_2 :	9,633 mg	C: 61,44%	61,25%
	H_2O :	2,280 mg	H: 5,97%	6,125%

16. Darstellung von 2,6-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon.

5 g des 2,6-Diäthoxy-1,4-chinons werden mit einer Lösung von 10 g Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure erhitzt. Dabei wird das Chinon in das weiße 2,6-Diäthoxy-1,4-hydrochinon übergeführt, das beim Erkalten ausfällt. Es wird aus Alkohol umkristallisiert. Es hat ähnliche Eigenschaften wie das 2,6-Dimethoxy-1,4-hydrochinon (siehe Seite 18). Ausbeute 90—95%, Smp.: 176—177°.

Analyse:	Einwage:	4,414 mg	Gef.	Ber.
	CO_2 :	9,664 mg	C: 59,68%	60,6 %
	H_2O :	2,314 mg	H: 5,85%	7,07%

17. Darstellung von O-Diacetylderivat des 2,6-Diäthoxy-1,4-hydrochinons.

0,5 g 2,6-Diäthoxy-1,4-hydrochinon werden 1 Std. lang auf dem Wasserbade in einer Lösung von 10 ccm Eisessigsäureanhydrid, dem ein Körnchen wasserfreies Natriumacetat zuge-

setzt ist, erhitzt. Danach wird das Essigsäureanhydrid bis zur Hälfte abgedampft, wobei das Diacetylderivat als weiße Kristallmasse ausfällt. Smp.: 103°. Löslich in Alkohol und Äther.

Analyse: Einwage:	4,550 mg	Gef.	Ber.
CO_2 :	9,862 mg	C: 59,11%	59,5 %
H_2O :	2,257 mg	H: 5,64%	6,38%

18. Darstellung von p,p'-2,5-Dioxydiphenyl-1,4-benzochinon nach Pummerer und Prell [76].

10,8 g Chinon werden in 150 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und bei 0° mit 40 g wasserfreiem, gepulverten Aluminiumchlorid verrührt; hierauf wird im Verlauf einer Stunde eine Lösung von 23,5 g Phenol in 30 ccm Schwefelkohlenstoff eingetragen. Nach 4 Stunden gießt man das schwarze Reaktionsprodukt auf Eis + 20%iger Salzsäure. Die abgeschiedenen schwarzen Flocken werden abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff und Wasser gewaschen. Die abgepreßte Masse wird ohne Trocknung in ca. 100 ccm kochendem Eisessig suspendiert und dann durch Zugabe von Ferrichlorid oxydiert; dabei wird der schwarze Niederschlag allmählich in einen braunen verwandelt, der mit Eisessig und Wasser gewaschen wird. Das so erhaltene p,p'-2,5-Dioxydiphenylchinon wird aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 50%. Der Schmelzpunkt ist nicht genau anzugeben. Die Substanz sintert ab 287° unter Schwarzfärbung und schmilzt erst über 327°.

19. Darstellung von p,p'-2,5-Dioxydiphenyl-1,4-hydrochinon nach Pummerer und Prell [77].

5 g des p,p'-Dioxydiphenylchinons werden mit einer Lösung von 5 g Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure gekocht. Beim Erkalten fällt das p,p'-2,5-Dioxydiphenyl-1,4-benzohydrochinon aus, das aus Alkohol umkristallisiert wird. Ausbeute: 80%, Smp.: 303°.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß sich alle Hydrochinone mit bester Ausbeute durch katalytische Reduktion ihrer Chinone mit Palladiumtierkohle darstellen lassen. Die Chinone werden zu diesem Zweck in unvergälltem Alkohol gelöst, der Lösung 1—2 ccm konz. Salzsäure und soviel Palladiumtierkohle zugesetzt (die Kohle enthält 20% Palladium), daß auf 1 Teil angewandte Substanz 5 bis 10% der Gewichtsmenge Palladiumtierkohle kommen. Die Hydrierungen verlaufen alle sehr glatt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert

und die Lösung im Vakuum eingedampft. Dabei fällt meistens schon das Hydrochinon aus.

20. Titration von Kaliumferricyanid neben Kaliumferrocyanid nach Mohr [78]).

(Zu Seite 27—29.)

Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Lösung von Kaliumferricyanid und Kaliumferrocyanid mit Jodkali im Überschuß, so wird Ferricyanion zu Ferrocyanion unter Abscheidung von Jod reduziert: $2K_3Fe(CN)_6 + 2KJ \leftrightarrow 2K_4Fe(CN)_6 + J_2$. Das Jod kann mit Thiosulfat titriert werden [79]). Da aber die Reaktion umkehrbar ist, erhält man nur ungenaue Werte. Quantitativ verläuft diese Reaktion, wenn man das gebildete Ferrocyanion entfernt. Das geschieht nach Mohr dadurch, daß man eisenfreies Zinksulfat zusetzt, wodurch Ferrocyanion als Zinkferrocyanid ausgefällt wird und an der Reaktion nicht mehr teilnimmt. Nach E. Müller und O. Diefenthäler [80]) muß die Titration in neutraler oder schwach saurer Lösung ausgeführt werden.

1. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid und 2,5-Dioxy-chinon wurde zur Entfernung des suspendierten Dioxychinons filtriert und auf 250 ccm aufgefüllt.

   Einwage: 4,36 g Kaliumferrocyanid (als wasserfreies Salz berechnet)

   0,2 g Dioxychinon.

   a) Vorgelegt: 20 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung.
   Titriert: 0,9 ccm n/10 Thiosulfat (F = 1,0346); oder für 250 ccm Lösung 11,26 ccm n/10 Thiosulfat.

   b) Es wurde nun der Verbrauch von Thiosulfat bei einer Lösung bzw. Suspension von 0,2 g Dioxychinon festgestellt. Die Lösung wurde vor der Titration filtriert, um das suspendierte Dioxychinon zu entfernen, und auf 200 ccm aufgefüllt (Blindwert).

   Vorgelegt: 20 ccm der auf 200 ccm aufgefüllten Lösung.

   Titriert: 0,06 ccm n/10 Thiosulfat (F = 1,0346); oder für 200 ccm Lösung 0,6 ccm n/10 Thiosulfat.

   Tatsächlicher Verbrauch an Thiosulfat:

   11,26 ccm n/10 Thiosulfat
   — 0,60 ccm n/10 Thiosulfat

   10,66 ccm n/10 Thiosulfat
   $10{,}66 \cdot F =$ **10,03 ccm n/10 Thiosulfat.**

Da 1 ccm n/10 Thiosulfat 0,011672 g Jod entspricht, so sind 0,129 g Jod verbraucht worden, die wiederum 0,374 g umgesetzten Kaliumferrocyanid (als wasserfreies Salz berechnet) entsprechen. Es sind mithin **8,57%** Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid oxydiert worden.

2. Die Oxydation hat in alkalischer Lösung stattgefunden. Das Dioxychinon lag als Natriumsalz vor. Die Titration wird in der gleichen Weise, wie bei 1. durchgeführt; die alkalische Lösung wird aber vorher mit Essigsäure angesäuert.

   a) Die jetzt schwach saure Lösung enthielt vor der Reaktion 4,36 g Kaliumferrocyanid (als wasserfreies Salz berechnet) und 0,2 g Dioxychinon. Die Lösung wird filtriert und auf 200 ccm aufgefüllt.
   Vorgelegt: 20 ccm Lösung.
   Titriert: 0,18 ccm n/10 Thiosulfat (F = 1,0346); oder für 200 ccm Lösung 0,4 n/10 Thiosulfat.

   b) Feststellung des Blindwertes. 0,2 g Dioxychinon werden mit 5 ccm 10%iger Natronlauge versetzt, wobei sich das Dioxychinon löst. Diese alkalische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert. Dabei fällt der größte Teil des Dioxychinons wieder aus. Die Lösung wird filtriert und auf 200 ccm aufgefüllt.
   Vorgelegt: 20 ccm Lösung.
   Titriert: 0,04 ccm n/10 Thiosulfat (F = 1,0346); oder für 200 ccm Lösung 0,4 ccm n/10 Thiosulfat.
   Wirklicher Verbrauch an Thiosulfat:

   1,8 ccm n/10 Thiosulfat
   —0,4 ccm n/10 Thiosulfat

   1,4 ccm n/10 Thiosulfat
   $1{,}4 \cdot F = \mathbf{1{,}45\ ccm\ n/10\ Thiosulfat.}$

   Diese 1,4 ccm Thiosulfat entsprechen 0,0169 g Jod oder 0,00492 g wasserfreiem Kaliumferrocyanid. Der Umsatz bei der Oxydation beträgt mithin 0,098%.

21. Darstellung von α-Nitroso-β-Naphthol nach Lagodzinski u. Gardine [81]).

Eine Lösung von 70 g Natriumhydroxyd, 250 g β-Naphthol und 125 g Natriumnitrit, gelöst in 7,5 Liter Wasser, wird unter Eiskühlung und Rühren langsam mit 3,5 Liter 10%iger Schwefelsäure versetzt. Nachdem das Gemisch 3 Stunden lang kräftig durchgerührt war, wurde das entstandene α-Nitroso-β-naphthol abgenutscht.

Die Reinigung erfolgt über das Natriumsalz. Zu diesem Zweck wird das α-Nitroso-β-naphthol mit der theoretischen Menge Natriumhydroxyd (als 10%ige Lösung) gelöst, filtriert und daraufhin mit konz. Natronlauge versetzt, wodurch das grüne Natriumsalz des α-Nitroso-β-naphthols ausgefällt wird. Dieses wird abgenutscht, in etwas Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fällt schönes, hellgelbes α-Nitroso-β-naphthol aus. Ausbeute: 60%, Smp.: 273°.

22. Aufarbeitung des Oxydationsproduktes von α-Nitroso-β-naphthol.

Die Lösung des Oxydationsproduktes des α-Nitroso-β-naphthols wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der dabei ausfallende Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gut durchgewaschen, getrocknet und dann mit Hexahydrotoluol ausgekocht. Dabei verharzt ein Teil der Substanz. Das Lösungsmittel wird dann abdestilliert und die übriggebliebene Kristallmasse aus Hexahydrotoluol fraktioniert kristallisiert, wodurch eine Anreicherung des α-Nitro-β-naphthols bei den ersten Kristallabscheidungen erreicht wird. Diese fraktionierte Kristallisation wird am besten mehrere Male vorgenommen.

Analyse: Einwage: 6,743 mg CO_2: 16,637 mg
für N: 10,50 mg H_2O: 2,243 mg
$t = 20^0$ N_2 : 0,705 ccm
$p = 759$ mm.

Gefunden	Berechnet für Nitroso-naphthol	Berechnet für Nitro-naphthol
C: 67,30%	69,30%	63,5 %
H: 3,7 %	4,05%	3,72%
N: 7,81%	8,08%	7,41%

23. Darstellung der o-Rhodanbenzoesäure nach Friedländer [82].

Eine möglichst konzentrierte Lösung von Diazobenzoesäure (aus 10 g Anthranilsäure, 2½ Mol Salzsäure und der erforderlichen Menge Nitrit) wird in eine mit wenig Wasser zu einem Teig angerührte 70° warme Mischung von Kupferrhodanür (aus 20 g Kupfersulfat) und 20 g Rhodankalium eingetragen. Die Rhodanbenzoesäure scheidet sich als lichtockergelber Brei aus

und wird nach dem Absaugen von Rhodankupfer durch Umlösen mit Sodalösung oder Extrahieren mit Alkohol getrennt. Ausbeute ist fast theoretisch. Die Substanz wird aus Alkohol umkristallisiert. Smp.: 154—155°.

24. Darstellung der Thiosalicylsäure nach Friedländer [83]).

Durch Eindampfenlassen einer alkalischen Lösung der o-Rhodanbenzoesäure mit etwa der doppelten Menge Natriumsulfid ($Na_2S \cdot 9H_2O$) bis zur Trockene erhält man die Thiosalicylsäure. Säuren fällen die Thiosäure aus der Lösung des Rückstandes als schwachgelben, voluminösen Niederschlag, der von etwas Schwefel durch Umlösen aus Ammonkarbonat befreit werden kann. Die Substanz wird aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute quantitativ. Smp.: 164°.

25. Darstellung der Phenylthioglycol-o-karbonsäure nach Friedländer [84]).

Eine wässrig alkalische Lösung von Thiosalicylsäure (1 Mol) und Chloressigsäure (1 Mol) wird kurze Zeit auf 80—90° erwärmt, wobei Diphenylthioglycol-o-karbonsäure in nahezu quantitativer Ausbeute gebildet wird und aus Essigäther umkristallisiert werden kann. Smp.: 216—217°.

26. Darstellung von Oxythionaphten nach Friedländer [85]).

Erhitzt man 1 Mol Phenylthioglycol-o-karbonsäure mit ungefähr 1 Mol Essigsäureanhydrid, so erfolgt eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung. Behandelt man das Reaktionsprodukt dann mit heißer Natronlauge, kocht kurze Zeit zur Verseifung der entstandenen Acetylverbindung auf, so geht beim Destillieren der angesäuerten Lösung mit Wasserdampf in reichlicher Menge Oxythionaphten über, welches aus Wasser umkristallisiert wird. Smp.: 71°.

27. Isolierung des Thioindigos (zu Seite 33—35).

Die alkalische Lösung, die das Reaktionsprodukt enthält, wird mit Salzsäure angesäuert, wobei ungefähr 40% des Thioindigos ausfallen. Der übrige Thioindigo ist in sehr feiner Verteilung in der Lösung enthalten und kann nur durch Zentrifugieren gewonnen werden. Ausbeute: 95%. Die Substanz wird aus Benzol umkristallisiert. Smp.: über 280°.

28. Isolierung der Furankarbonsäure (zu Seite 34—36).

Die alkalische Lösung, welche die Furankarbonsäure als Natriumsalz gelöst enthält, wird angesäuert und das sich dabei bildende Harz wird mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers bleiben einige Kristalle der Furankarbonsäure zurück, die im Hochvakuum bei 70° sublimiert werden. Die Säure zeigt mit verdünnter Sodalösung Kohlensäureentwicklung, der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestellter Furankarbonsäure zeigte keine Depression. Die Ausbeute ist sehr schlecht, etwa 3—4%. Smp.: 133°.

29. Darstellung von Anthron nach Liebermann [86]).

Man übergießt in einem 2-Liter-Kolben 105 g Anthrachinon und 100 g granuliertes Zinn mit 750 ccm Eisessig, erhitzt zum Sieden und fügt allmählich 250 ccm konz. Salzsäure hinzu, während die Flüssigkeit stets im Sieden gehalten wird. Am Schluß ist alles Anthrachinon in Lösung gegangen. Man filtriert die Flüssigkeit und setzt dem Filtrat 100 ccm Wasser zu. Das Anthron fällt aus, wird abgenutscht und aus einem Benzol-Benzin-Gemisch (1 : 1) umkristallisiert. Ausbeute: 80%. Smp.: 154—155°.

30. Isolierung des Anthrachinons (zu Seite 36—40).

Die alkoholische Lösung bzw. Suspension, welche das Anthrachinon enthält, wird mit Wasser verdünnt, wodurch alles Anthrachinon ausfällt und abgenutscht wird. Zur Reinigung wird es mit Wasser gut gewaschen und zur Entfernung von noch vorhandenem Anthron aus Eisessig fraktioniert kristallisiert. Das Anthrachinon ist in den ersten Kristallisationen enthalten. Ausbeute: 90%. Der Mischschmelzpunkt mit Anthrachinon zeigt keine Depression.

Analyse: Einwage:	4,028 mg	Gef.	Ber.
CO_2 :	11,948 mg	C: 80,90%	80,75%
H_2O :	1,196 mg	H: 3,32%	3,85%

31. Darstellung des Dihydrokollidindikarbonsäureesters [87]).

33 g Acetessigester und 10 g Aldehydammoniak erwärmt man zusammen in einem Becherglase 8 Minuten lang unter Umrühren auf 100—110°. Man versetzt dann das Reaktionsgemisch mit seinem doppelten Volumen 2n-Salzsäure und rührt solange, bis die Masse fest ist. Diese wird dann abgenutscht, mit Wasser

gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 95%. Smp.: 131°.

32. Darstellung der △ 1,4-Dihydroterephthalsäure nach Baeyer [88]).

50 g Terephthalsäure werden in einem Gemisch von 120 g Natriumhydroxyd und 400 ccm Wasser gelöst und mit 3,5 kg 3%igem Natriumamalgam in Portionen von etwa ½ kg versetzt. Nach 6 Stunden ist die Reaktion beendet. Ausbeute an Dihydroterephthalsäure 90%. Kein Schmelzpunkt. Die Säure kann über ihr Ester gereinigt werden: die fein gepulverte Säure wird mit 2 Molen Phosphorpentachlorid erwärmt, bis alles gelöst ist. Dann trägt man die so erhaltene Flüssigkeit in überschüssigen Methylalkohol ein, wobei sich der Dimethylester bildet und beim Erkalten ausfällt. Er wird durch Zusatz von Alkali wieder in Säure und Alkohol gespalten. Kein Schmelzpunkt.

33. Darstellung von Thiobenzaldehyd nach Klinger [89]).

Durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 50 g Benzaldehyd in 300—400 ccm absolutem Alkohol erhält man eine weiße, schwach rot gefärbte amorphe Masse. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, Waschen mit Sodalösung, Lösen in Benzol und Fällen mit Äther oder Alkohol kann der Thiobenzaldehyd in reinem Zustand erhalten werden. Ausbeute: 85%. Smp.: 83—85°.

34. Darstellung von Thiobenzanilid nach Jakobson [90]).

Durch 4-stündiges Erhitzen der theoretischen Menge Anilin auf 210—220° mit der theoretischen Menge Thiobenzaldehyd erhält man Thiobenzanilid. Ausbeute: 70%. Das Thiobenzanilid wird aus Benzol umkristallisiert. Smp.: 95—97°.

35. Darstellung von Leukomalachitgrün nach Fischer [91]).

Eine Mischung von 25 g Dimethylanilin und 10 g Benzaldehyd wird unter Zusatz von 10 g Zinkchlorid 4 Stunden unter Umrühren in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die zähflüssige Masse durch Übergießen mit heißem Wasser verflüssigt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Der Rückstand wird mit Wasser gut ausgewaschen und in wenig Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und stehengelassen. Nach einem Tage haben sich farblose Kristalle abgeschieden, die mit Fließpapier getrocknet werden. Die so erhaltene Leukobase

kann zur vollständigen Reinigung im Hochvakuum bei 150—178° sublimiert werden. Ausbeute 20—24 g.

Zusammenfassung.

Die Aufgabe, nachzuweisen, ob substituierte Benzochinone sich als organische Katalysatoren eignen und molekularen Sauerstoff übertragen können, wurde am Beispiel des 2,5-Dioxy-1,4-benzochinons gelöst.

Im Verlaufe der Arbeit wurden zunächst die Oxydationsgeschwindigkeiten einiger aufgrund ihrer Oxydations-Reduktions-Potentiale für geeignet gehaltenen Benzohydrochinone durch Sauerstoff bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration gemessen und festgestellt, daß sich im alkalischen Medium sämtliche Hydrochinone bedeutend schneller oxydieren lassen als im sauren. Die dabei aufgenommene Sauerstoffmenge ist meistens doppelt so hoch als die theoretische, was durch Wasserstoffsuperoxydbildung zu erklären ist.

Die Oxydationsgeschwindigkeit der Hydrochinone sinkt mit steigender Kohlenstoffzahl der Substituenden (außer Benzohydrochinon). Am größten ist sie beim 2,5-Dioxy-1,4-hydrochinon.

Die Stellung gleicher Substituenden am Benzolkern ist nicht so sehr wesentlich in Bezug auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Diese ist im allgemeinen bei den 2,5-substituierten Benzohydrochinonen etwas größer als den 2,6-substituierten.

Das 2,5-Dioxychinon wurde als am geeignetsten für katalytische Versuche gefunden.

Im Zusammenhang mit der Feststellung der Oxydationsgeschwindigkeiten der Benzohydrochinone wurde die Darstellungsweise des 2,5-Diäthoxy-1,4-benzochinons und des 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinons erheblich verbessert, desgleichen die Darstellung des 1,2,3-Trimethoxybenzols. Neu ausgearbeitet wurde eine Synthese des 1,2,3-Triäthoxybenzols und des 2,6-Diäthoxy-1,4-benzochinons. Neu dargestellt wurden 2,6-Diäthoxy-1,4-benzohydrochinon und dessen Diacetylderivat.

Versuche mit 2,5-Dioxychinon als Oxydationskatalysator glückten beim Kaliumferrocyanid, Trinitrotoluol, α-Nitroso-β-naphthol, Oxy-thionaphten, Furfurol und Anthron.

Die katalytische Oxydation von Trinitrotoluol, α-Nitroso-β-naphthol, Oxythionaphten und Furfurol war nur mit Hilfe eines „Zwischenredoxsystems“ $K_4Fe(CN)_6$-$K_3Fe(CN)_6$ möglich, während Kaliumferrocyanid und Anthron ohne dieses oxydiert werden konnten.

Die Oxydation des Anthrons als bestes Beispiel wurde eingehender studiert. Es wurde die Abhängigkeit dieser Katalyse von der Wasserstoffionenkonzentration, Temperatur und Katalysatormenge festgestellt.

Versuche, noch andere Substanzen katalytisch zu oxydieren, schlugen fehl.

Die Fähigkeit des 2,5-Dioxy-1,4-benzochinon, als organischer Oxydationskatalysator zu fungieren, ist durch diese Arbeit bewiesen worden. Doch ist dieses Chinon noch lange kein idealer organischer Katalysator, da die katalytische Wirksamkeit noch viel zu gering ist und außerdem bei einigen Beispielen ein Hilfsredoxsystem eingeschaltet werden mußte.

Literaturverzeichnis.

1) H. Wieland und Bertho, A. 467, 109, 116 (1928); A. 467, 140 (1928); H. Wieland u. Mitschwell, A. 492, 174 (1932); vgl. J. Haager, Färbereizeitung 23, 21 (1912).
2) Manchot, A. 314, 177 (1901).
3) Langenbeck, Organ. Katalysatoren u. ihre Beziehung zu den Fermenten, Berlin 1935, S. 9.
4) Z. anorg. Chemie 27, 404 (1901); A. 325, 102; Z. anorg. u. allgem. Chemie 211, 1 (1933).
5) H. Wieland und W. Franke, A. 464, 101 (1928); 457, 1 (1927); 477, 1, 19 (1929); H. Wieland und Bossert, A. 509, 1 (1934).
6) I. Franck u. F. Haber, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., phys.-math. Kl., Berlin 1931, 250; F. Haber, Naturw. 19, 450 (1931); Z. angew. Chem. 46, 51 (1933).
7) H. Wieland u. W. Franke, A. 464, 101 (1928); 475, 19 (1929).
8) H. Wieland u. W. Franke, A. 475, 19 (1929).
9) W. Bockemüller u. Th. Götz, A. 508, 263 (1934).
10) Szent-Györgyi, Biochem. Z. 146, 257 (1924); 149, 189 (1924).
11) O. Meyerhof, Pflügers Archiv 199, 531 (1923); 200, 1 (1923); W. Franke, A. 498, 29 (1932).
12) H. v. Euler u. I. Bolin, Z. physiol. Chem. 57, 80 (1908); 61, 1, 17 (1909); Z. phys. Chem. 69, 187 (1910).
13) M. E. Robinson, Biochemic. J. 18, 255 (1924).
14) R. Kuhn u. K. Meyer, Z. phys. Chem. 185, 193 (1924).
15) R. Kuhn u. K. Meyer, Naturw. 16, 1028 (1928); K. Meyer, J. of biol. Chem. 113, 25 (1933).
16) L. Ahlström u. H. v. Euler, Z. phys. Chem. 200, 233 (1931).
17) Ch. Dufraisse u. R. Horclois, C. r. 191, 1126 (1930).
18) F. Bergel u. K. Bolz, Z. physiol. Chem. 215, 25 (1933).
19) B. 61, 1566 (1928).
20) A. H. Cook, Soc. 1938 II 1768 (1938).
21) K. Ziegler u. L. Ewald, A. 405, 162 (1933); 479, 277 (1930); K. Ziegler u. Ph. Orth, B. 65, 628 (1932).
22) Strecker, A. 123, 363 (1862).
23) Traube, B. 44, 3145 (1911).
24) Langenbeck, B. 60, 930 (1927).
25) H. Wieland u. F. Bergel, A. 493, 196 (1924).
26) W. Franke, Biochem. Z. 258, 295 (1933).
27) D. R. P. 240 226; I. Haager, Färbereizeitung 23, 21 (1912).
27a) W. Franke, A. 498, 129 (1932); P. Rona, R. Asmus u. H. Steinbeck, Biochem. Z. 250, 149 (1932).
28) H. Langecker, Arch. f. prakt. Path. 129, 202 (1928).
29) E. Knoevenagel u. C. Bückel, B. 34, 3995 (1901).
30) E. Mislowitzer, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten, Berlin 1928.

31) J. B. Conant u. Louis F. Fieser, J. of Americ. chem. Soc. 44, 2485 (1922); 46, 1867, 1865 (1924).
32) F. Kögl, A. 440, 11 (1924); 445, 159 (1925); 465, 211 (1928); 465, 243 (1928).
33) F. Kögl, A. 447, 78 (1926).
34) F. Kögl, A. 479, 11 (1930).
35) Pollack u. Goldstein, M. 29, 136 (1908).
36) Will, B. 21, 608 (1888).
37) C. 1903 II 2005.
38) Claisen, A. 401, 29 (1913).
39) Pollack u. Goldstein, M. 29, 135 (1908).
40) Schiffer, B. 25, 724 (1892).
41) Pollack u. Goldstein, M. 29, 136 (1908).
42) Ullmann, A. 327, 116 (1903).
43) H. Wieland, Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, Seite 7, Stuttgart 1933.
44) H. Wieland u. Fischer, B. 59, 1188 (1926); Manchot, A. 314, 177 (1901).
45) Schaum u. Linde, Z. Elektrochem. 9, 406 (1902).
46) Michaelis, Oxydations-Reduktionspotentiale, II. Teil S. 70, 2. Aufl., Berlin 1933.
47) Mohr, A. 105, 60 (1858).
48) Ein Teil der Beispiele ist in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 2 S. 179, 12. Aufl. zu finden.
49) Noyes, B. 16, 52 (1883).
50) Schiff, B. 8, 1501 (1875).
51) Friedländer, B. 39, 1062 (1906); D. R. P. 197162.
52) Jowa State Coll. I. Sci. 11, 227—29 (1937); C. 1938 II 1580.
53) Padova, A.ch. (8) 19, 373 (1910).
54) Kurt H. Meyer, A. 379, 52, 58 (1911).
55) Die Wasserstoffionenkonzentration wurde mit Merck's Universal-Indikatorpapier (p_H = 0—10) festgestellt.
56) Hantsch, A. 251, 1 (1882).
57) Wohl, B. 32, 3486 (1899).
58) A. Baeyer, A. 245, 145 (1888).
59) Cahours u. Etard, Bl. (2) 34, 454 (1880).
60) Jakobson, B. 19, 1067 (1888).
61) Nietzky, B. 19, 468 (1886).
62) Knoevenagel u. Bückel, B. 34, 3996 (1901).
63) Knoevenagel u. Bückel, B. 34, 3996 (1901).
64) Knoevenagel u. Bückel, B. 34, 3994 (1901).
65) Nietzky, B. 23, 1215 (1890).
66) Knoevenagel u. Bückel, B. 34, 3995 (1901).
67) Nietzky, B. 21, 2377 (1888).
68) Ullmann, A. 327, 116 (1903).
69) Will, B. 21, 608 (1888).
70) Will, B. 21, 608 (1888).
71) Vergleiche Claisen, A. 401, 29 (1913).
72) Schiffer, B. 25, 722 (1892).
73) Vergleiche Schiffer, B. 25, 724 (1892).
74) Schiffer, B. 25, 724 (1892).
75) Vergleiche Pollack u. Goldstein, M. 29, 136 (1908).
76) Pummerer und Prell, B. 55, 3113 (1922).
77) Pummerer und Prell, B. 55, 3105 (1922).
78) Mohr, A. 105, 60 (1858).
79) Lenssen, A. 91, 240 (1854).

80) E. Müller u. O. Diefenthäler, Z. anorg. Chem. 1910, 418.
81) Lagodzinski u. Gardine, B. 27, 3076 (1894).
82) Friedländer, A. 351, 397 (1907).
83) Friedländer, A. 351, 400 (1907).
84) Friedländer, A. 351, 402 (1907).
85) Friedländer, A. 351, 406 (1907).
86) Liebermann, B. 20, 1854 (1887).
87) Hantsch, A. 215, 1 (1882).
88) Baeyer, A. 245, 143 (1888); 251, 272 (1889).
89) Klinger, B. 9, 1895 (1876); B. 10, 1878 (1877).
90) H. Jakobson, B. 19, 1067 (1886); Leo, B. 10, 2133 (1877).
91) A. Fischer, A. 206, 83 (1881); 217, 250 (1883).

Lebenslauf.

Am 3. August 1914 wurde ich, Johannes Haschke, als Sohn des Lehrers Hugo Haschke und seiner Ehefrau Käte, geborene Katzer, in Schweidnitz geboren. Ich besuchte dort von Ostern 1920 bis Ostern 1924 die Knabenvolksschule, von Ostern 1924 bis Ostern 1933 die Oberrealschule und bestand im März 1933 die Reifeprüfung. Ab Mai 1933 studierte ich an der Technischen Hochschule Breslau Chemie, bestand im April 1937 die Diplomhauptprüfung mit „Sehr gut“ und bin ab Mai 1937 mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit im Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule beschäftigt.